Jean-Georges DUBOUDIN

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
MAÎTRE-ASSISTANT A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

Contribution à l'étude des éthers-oxydes : structure, basicité, réactivité.

BORDEAUX 1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0008

Jean-Georges DUBOUDIN

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
MAÎTRE-ASSISTANT A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

Contribution à l'étude des éthers-oxydes : structure, basicité, réactivité.

BORDEAUX 1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A Stéphanie et Thierry

A tous ceux qui me sont chers

A Monsieur le Doyen Raymond CALAS

Professeur de Chimie Organique

A l'Université de Bordeaux I

A Monsieur le Doyen Jacques VALADE

Professeur de Chimie Organique

A l'Université de Bordeaux I

Monsieur le Doyen R. CALAS m'a accueilli dans le Laboratoire de Chimie Organique et m'a offert la possibilité de réaliser ce travail dans les conditions les plus favorables. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur le Doyen J. VALADE qui a été à l'origine de ces recherches m'a constamment guidé et encouragé. Je tiens à l'assurer de ma très vive reconnaissance tant pour la direction scientifique qu'il a assumée que pour les marques de confiance et d'amitié qu'il m'a manifestées.

Monsieur le Professeur P. CADIOT me fait l'honneur de venir juger mon travail. Je le prie de bien vouloir croire à ma très respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur R. LALANDE qui guida mes premiers pas dans la recherche a bien voulu accepter de participer à mon Jury de Thèse. Je lui demande de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Messieurs les Professeurs P. PINEAU et H. BOUAS-LAURENT m'ont fait profiter de leur expérience et m'ont souvent prodigué de fructueuses suggestions. Qu'ils reçoivent mes plus sincères remerciements et soient assurés que leur présence dans ce Jury est pour moi un grand plaisir.

Madame A. MARCHAND m'a fait bénéficier avec gentillesse de son aide dans le domaine de la spectrographie infrarouge. Qu'elle veuille bien accepter ma sincère reconnaissance.

J'ai été très sensible à l'amitié que m'a témoignée Monsieur PEREYRE, Maître de Conférences, et aux nombreux entretiens fructueux que nous avons eus tant sur le plan de la recherche que sur celui de l'enseignement. Je l'en remercie vivement.

Je tiens également à remercier tous mes camarades du Laboratoire de Chimie Organique pour leur présence et leur aide, particulièrement, Madame SOULARD, pour son amicale et précieuse collaboration.

Je ne saurais oublier Madame POMMIER, Messieurs LESSARD et JAOUEN pour la part qu'ils ont prise à la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

D'importants résultats ont été acquis au cours des dix dernières années dans l'étude des solvants organiques. Leur conséquence théorique est la division de ceux-ci en deux classes : les solvants protiques et les solvants aprotiques. Parmi ces derniers, les éthers-oxydes jouent un rôle de choix en chimie organique, lié à leur comportement réactionnel (très grande stabilité vis à vis de nombreux réactifs) et à leurs intéressantes utilisations. Leurs propriétés remarquables ont ainsi entraîné un développement rapide des recherches tant sur le plan de l'étude physicochimique de la liaison COC que sur celui de la réactivité.

Cependant, de nombreux travaux antérieurs demandaient à être analysés et approfondis devant leurs diversité et absence d'homogénéité.

Dans la première partie de notre travail, nous aborderons la synthèse d'un grand nombre d'éthers-oxydes nécessaires à notre étude, suivant diverses méthodes ; puis nous en étudierons la structure en examinant les absorptions infrarouge et diffusions Raman dues aux vibrations caractéristiques du chainon COC qui subit l'influence de l'environnement moléculaire.

La basicité des éthers-oxydes est un des principaux facteurs qui rend compte de leur réactivité. Nous suivrons par spectrographie infrarouge l'aptitude que possèdent ces dérivés à former des liaisons avec un réactif possédant un atome d'hydrogène à caractère acide. Cette étude relative à un nombre important d'éthers aliphatiques et cycliques fera l'objet de la deuxième partie.

Enfin, dans la troisième partie, après une brève analyse des modes de scission de la liaison éther-oxyde, nous envisagerons la scission des éthers aliphatiques par les chlorures d'acides en présence d'acides de Lewis, en précisant son orientation suivant la nature des groupements liés à l'oxygène ; nous étudierons le cas de groupements cyclaniques et plus particulièrement cyclohexaniques substitués.

A partir de ces résultats, et après avoir envisagé les hypothè-

ses compatibles avec nos observations, nous examinerons le mécanisme de ces tran formations. Après une étude cinétique de ces scissions, nous discuterons la réac tivité des éthers-oxydes en fonction de leur structure et de leur basicité.

L'ensemble de notre travail sera divisé de la manière suivante

GENERALITES

- PREMIERE PARTIE -

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'ETHERS-OXYDES

CHAPITRE I : Synthèse des produits de base

CHAPITRE II: Etude structurale de quelques éthers-oxydes par spectrographie infrarouge et Raman.

- DEUXIEME PARTIE -

ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE LA BASICITE DES ETHERS-OXYDES

CHAPITRE I : Méthode d'étude

CHAPITRE II: Résultats et discussion

- TROISIEME PARTIE -

ETUDE DE LA REACTIVITE DES ETHERS-OXYDES VIS A VIS D'HALOGENURES D'ACIDES EN PRESENCE D'ACIDES DE LEWIS

CHAPITRE I : Réactivité de la liaison COC éther-oxydique : résultats obtenus

CHAPITRE II: Scission d'éthers oxydes par les chlorures d'acides en présence de $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$

CHAPITRE III: Mécanisme et étude cinétique de la scission des éthers-oxydes

RESUME ET CONCLUSIONS

Les éthers-oxydes étudiés sont les suivants, le chiffre indiqué sera conservé dans tout le mémoire :

1 $C_2H_5OC_2H_5$

2 $n.C_4H_9OCH_3$

3 $n.C_4H_9OC_2H_5$

4 $n.C_4H_9On.C_3H_7$

5 $n.C_4H_9On.C_4H_9$

6 $n.C_8H_{17}On.C_8H_{17}$

7 $i.C_4H_9On.C_3H_7$

8 $t.C_4H_9CH_2OCH_3$

9 $t.C_4H_9CH_2On.C_3H_7$

10 $t.C_4H_9CH_2CH_2OCH_3$

11 $t.C_4H_9CH_2CH_2CH_2OCH_3$

12 $t.C_4H_9CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

13 $C_6H_5CH_2OC_2H_5$

14 $s.C_4H_9OCH_3$

15 $s.C_4H_9OC_2H_5$

16 $s.C_4H_9On.C_3H_7$

17 $n.C_4H_9Oi.C_3H_7$

18 $i.C_4H_9Oi.C_3H_7$

19 $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CHOCH_3 \\ \diagup \\ n.C_3H_7 \end{matrix}$

20 $\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ \quad CHOCH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}$

21 $i.C_3H_7\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HOCH_3$

22 $i.C_3H_7OiC_3H_7$

23 $s.C_4H_9Os.C_4H_9$

24 $t.C_4H_9OCH_3$

25 $t.C_4H_9OC_2H_5$

26 $t.C_4H_9On.C_3H_7$

27 $t.C_4H_9On.C_4H_9$

28 $t.C_4H_9Oi.C_4H_9$

29 $t.C_4H_9Oi.C_3H_7$

30 $t.C_4H_9Ot.C_4H_9$

31 tétrahydrofuranne (THF)

32 tétrahydropyranne (THP)

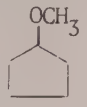
33 dioxanne-1,4

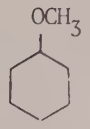
34 $CH_3OCH_2OCH_3$

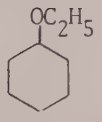
35 $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (DME)

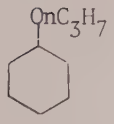
36 $CH_3OCH_2CH_2CH_2OCH_3$

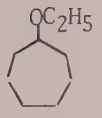
37 $CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

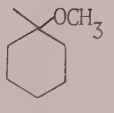
38 

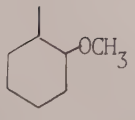
39 

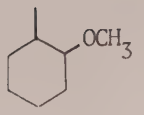
40 

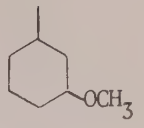
41 

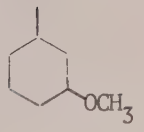
42 

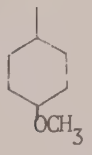
43 

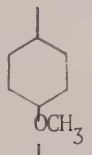
44 cis 

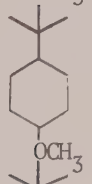
45 trans 

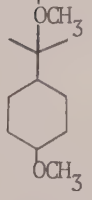
46 cis 

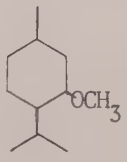
47 trans 

48 cis 

49 trans 

50 cis 

51 trans 

52 dérivé du menthol 

GENERALITES

I- DOSAGE DES ELEMENTS ET CONSTANTES PHYSIQUES

Carbone et hydrogène

Les dosages ont été effectués par le Laboratoire de Micro-analyse du C.N.R.S.

Halogènes

Les halogènes ont été dosés suivant le procédé STEPANOV-BACON qui consiste à réduire une substance halogénée par le mélange éthanol-sodium, et à doser l'halogénure formé, en milieu nitrique par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

Constantes physiques

Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KOFLER. Les densités et indices de réfraction sont mesurés à 20°C. L'additivité des réfractions de liaisons nous a permis de calculer les réfractions moléculaires. Les valeurs des modules sont empruntées à K.G. DENBIGH *(1)*.

II- CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

1- Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Cette technique a été très précieuse pour identifier et vérifier

la pureté des composés isolés.

Le dosage des constituants d'un mélange binaire a été établi à partir de mélanges étalons par évaluation de l'aire des pics relatifs à chaque constituant ; dans les autres cas nous avons utilisé la méthode de l'étalon intern

Les caractéristiques des différents appareils utilisés sont les suivantes :

Marque	Usage	Colonnes	Gaz vecteur	Détection
PERKIN ELMER 154 D	Analytique	d = 0,5 cm 1 = 2 m	Hélium	Catharomètre
HEWLETT PACKARD FM 5750	Analytique	d = 0,8 cm 1 = 1,5 m	Hélium	Catharomètre
VARIAN AEROGRAPH	Analytique	d = 0,5 cm 1 = 1 m 8 colonnes	Azote	Ionisation de flamme
BECKMAN G.C. 100 Mégachrom	Préparatif	en parallèle d = 1,6 cm 1 = 1,8 m	Hélium	Catharomètre

2- Spectrographie infrarouge

Spectromètres

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen des spectromètres PERKIN ELMER 137 et 237, et BECKMAN I.R. 10. Les études approfondies de structure et de basicité ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre LEITZ double faisceau simple passage, équipé de prismes ou de réseaux. Les caractéristiques de cet appareil pour les diverses régions étudiées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Région spectrale en cm^{-1}	Prisme ou Réseau	Largeur spectrale de fente (cm^{-1})	Etalonnage
3700 - 2500	300 t/mn	1	H_2O et CH_4
1800 - 1300	150 t/mn	1	H_2O
1300 - 750	Nacl	2,5	NH_3
750 - 400	KBr	5	Trichloro-1,2,4 benzène

Les spectres à la température de l'azote liquide ont été effectués avec un appareil PERKIN ELMER 225 à réseaux.

Cellules

a- Enregistrement des spectres de composés à basse température

L'appareil utilisé (fig. 1) est constitué par un cryostat soudé à une cuve en laiton solidaire d'un corps de cellule équipé d'une face en NaCl ou KBr.

Le refroidissement est assuré en introduisant de l'azote liquide dans le cryostat. La face est isolée de l'air ambiant par une gaine de verre fermée aux extrémités par des faces de NaCl ou KBr et maintenue sous un vide de 0,1 mmHg.

b- Etude de la basicité des éthers-oxydes

La cellule est constituée par deux faces de fluorure de calcium séparées par un anneau de cuivre de 2 mm d'épaisseur. Autour de ce dernier est soudé un tuyau de même métal dans lequel circule un courant d'eau thermorégulée qui maintient les faces à la température désirée. L'équilibre thermique est pratiquement réalisé en quelques secondes ; la température est connue à un degré près.

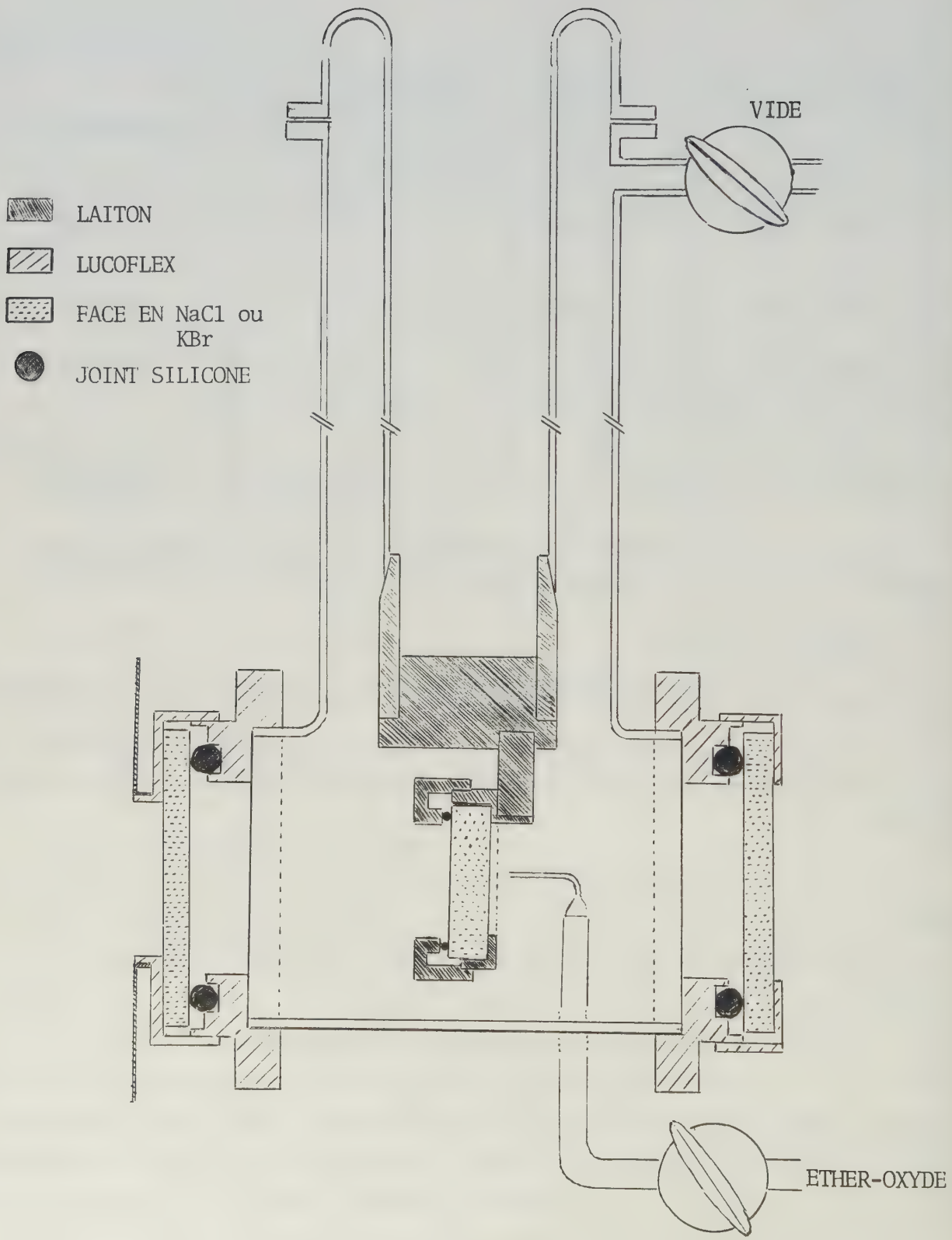


Figure 1 - CELLULE A FROID

3- Spectrographie Raman

Les spectres de diffusion d'éthers-oxydes à l'état pur ont été enregistrés [×] sur un spectrographe Raman type CH-1 Coderg à source laser à gaz He-Ne (raie excitatrice à 6328 A°) de puissance 150 mW.

Le faisceau Raman pénètre dans le monochromateur à réseau par une fente d'entrée courbe et est ensuite renvoyé par un miroir plan dans un deuxième monochromateur à réseau servant de filtre pour éliminer la lumière diffuse. Le détecteur est constitué par un photomultiplicateur. Le polariseur est formé par une lame demi-onde ; une lame quart d'onde placée entre la cellule et la fente d'entrée transforme la lumière rectiligne en lumière circulaire permettant ainsi des mesures précises de polarisation. On travaille en général avec une largeur spectrale de fente de 4 à 8 cm^{-1}. Le produit à étudier est préalablement dépoussiéré avant d'être introduit dans la cuve.

4- Résonance magnétique nucléaire [××]

Nous avons utilisé soit un appareil Varian A 60 équipé d'un dispositif découpleur de spin, soit un appareil Perkin Elmer modèle R 12 qui fonctionne sur 60 MHZ. Les spectres ont été enregistrés en liquide pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, le tétraméthylsilane (TMS) étant pris comme référence interne.

Nous avons eu recours à un spectromètre Varian H A 100 pour l'étude de quelques spectres complexes.

(×) *Nous remercions Monsieur CAVAGNAT et Madame JOUSSOT-DUBIEN du Laboratoire de Spectrographie Infrarouge qui ont bien voulu effectuer ce travail.*

(××) *Nous tenons à remercier Messieurs PETRAUD et GABRIEL pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans ce domaine.*

5- Appareillage utilisé pour les mesures cinétiques

Le réacteur (fig. 2) est constitué par un ballon de 200 cm^3 à trois tubulures, à fond plat autour duquel circule un courant d'eau thermorégulée. Ce ballon, muni d'une gaine thermométrique est relié à une colonne desséchante de chlorure de calcium. L'injection des solutions est assurée par une seringue à travers une membrane en téflon. L'agitation du milieu est réalisée par un barreau aimanté recouvert de téflon.

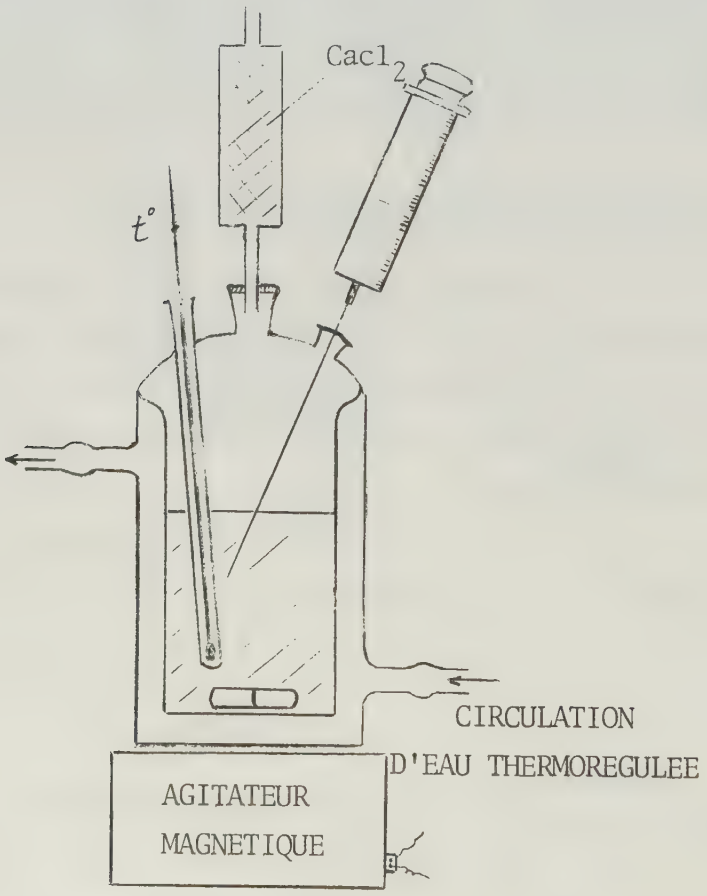


Figure 2 - REACTEUR UTILISE POUR LES MESURES CINETIQUES DES SCISSIONS D'ETHERS-OXYDES

P R E M I E R E P A R T I E

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'ETHERS-OXYDES

Nous étudierons la création de l'enchainement carbone-oxygène-carbone ainsi que l'absorption infrarouge et la diffusion Raman des éthers-oxydes, principalement de la liaison C-O-C, en relation avec la structure des molécules.

CHAPITRE I

SYNTHESE DES PRODUITS DE BASE

I- PREPARATION DES ETHERS-OXYDES

A- RAPPEL DES METHODES D'OBTENTION DU CHAINON COC

Parmi les diverses méthodes, nous retiendrons les plus importantes :

1- Les réactions de substitution nucléophile

La transformation d'un alcool ROH en un nucléophile RO^- susceptible de déplacer un bon groupe partant X^- d'un autre substrat constitue une méthode de formation de la liaison COC.

$$RO^- + R'X \longrightarrow ROR' + X^-$$

Le groupe partant pouvant être : $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$, $C_6H_5SO_2O^-$, $p.CH_3C_6H_4SO_2O^-$, $CH_3OSO_2O^-$ ou $C_2H_5SO_2O^-$.

Il est possible d'utiliser un alcoolate de sodium, ou de magnésium *(2)*.

2- Les réactions de déshydratation intermoléculaire

Par chauffage d'un mélange d'alcools en présence d'acides con-

centrés (H_2SO_4, H_3PO_4), on obtient en général un mélange d'éthers oxydes :

$$ROH + R'OH \xrightarrow[H_2O]{H^+} R'OR' + ROR' + ROR + H_2O$$

Cette méthode est particulièrement intéressante pour la synthèse d'éthers-oxydes ROR' où le groupement R est tertiaire (ex. : $t.C_4H_9$) et R' primaire :

$$ROH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} ROH_2^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O$$

$$R^+ \xrightarrow{R'OH} ROR' + H^+$$

Une variante de cette méthode consiste à faire barboter un courant d'isobutène dans l'alcool R'OH en solution dans le chlorure de méthylène *(3)*:

$$R'OH + \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C = CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{H^+} (CH_3)_3COR'$$

3- Les réactions d'organométalliques avec des dérivés peroxydiques

L'action d'un organométallique sur un peroxyde donne en général un faible rendement en ether oxyde :

$$ROOR + R'M \longrightarrow ROR' + ROM$$

M = Li ou MgBr

Par contre, l'action d'un organométallique sur le perbenzoate de tert-butyle constitue une bonne méthode de préparation des éthers tert-butyliques *(4)*. Le mécanisme suivant est proposé :

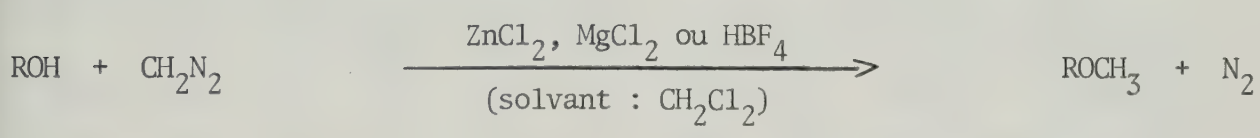
4- Les réactions à partir de carbodiimides

Les éthers mixtes d'aryle et d'alkyle peuvent être synthétisés par réaction d'un mélange de phénol et d'alcool ROH avec le dicyclohexylcarbodiimide *(5) (6)* :

$$C_6H_5OH + ROH + C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11} \longrightarrow C_6H_5OR + C_6H_{11}NHC(=O)NHC_6H_{11}$$

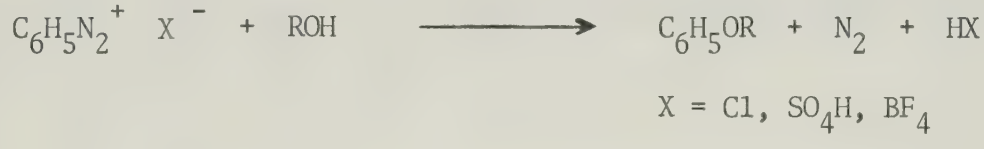
5- Les réactions à partir de diazoïques

- soit par méthylation d'un alcool par le diazométhane en présence de catalyseur acide de LEWIS *(7)*, ou acide fluoroborique *(8)*.



$$ROH + CH_2N_2 \xrightarrow[(\text{solvant : } CH_2Cl_2)]{ZnCl_2,\ MgCl_2 \text{ ou } HBF_4} ROCH_3 + N_2$$

- soit par décomposition d'un sel de benzène diazonium en solution dans un alcool aliphatique *(9) (10)*



$$C_6H_5N_2^+\ X^- + ROH \longrightarrow C_6H_5OR + N_2 + HX$$

$$X = Cl,\ SO_4H,\ BF_4$$

Parmi ces méthodes, nous avons principalement utilisé celles décrites dans les paragraphes 1- et 2-.

B- PREPARATION D'ALCOOLS EN VUE DE LA SYNTHESE D'ETHERS CYCLANIQUES

Dans le but de synthétiser des cis et trans alcoxyalkylcyclohexanes, nous avons été amenés à préparer les stéréoisomères purs des alkylcyclohexanols.

Nous avons réduit les alkylcyclohexanones en utilisant pour chaque préparation la méthode donnant le mélange le plus riche en stéréoisomère désiré *(11) (12) (13)*. Les différents modes de réduction utilisés sont :

Alcool synthétisé		Agent réducteur	% isomères obtenus *	Dérivé cristallisé	Point de fusion du dérivé cristallisé	Constantes physiques de l'alcool pur $Eb_{p/mmHg}$ ou F	n_D^{20}
méthyl-2 cyclohexanol	cis (12)	H_2, Pt	96 % cis 4 % trans	dinitro-3,5benzoate	F = 102-3°	Eb_{16} = 61,5°	1,4638
	trans	$AlLiH_4$	30 % cis 70 % trans	dinitro-3,5benzoate	F = 115°	Eb_{19} = 67°	1,4618
méthyl-3 cyclohexanol	cis (12)	Na, EtOH absolu	84 % cis 16 % trans	dinitro-3,5benzoate	F = 97°	Eb_{22} = 83°	1,4575
	trans	H_2, Pt	54 % cis 46 % trans	p. nitrobenzoate	F = 62°	Eb_{20} = 77°	1,4580
méthyl-4 cyclohexanol	cis (12)	H_2, Pt	75 % cis 25 % trans	p. nitrobenzoate	F = 95°	Eb_{19} = 76,5°	1,4600
	trans	Na, Et_2O H_2O	5 % cis 95 % trans	dinitro-3,5benzoate	F = 142°	Eb_{20} = 77,5°	1,4558
tertbutyl-4 cyclohexanol	cis (13)	H_2, Pt	90 % cis 10 % trans	p. nitrobenzoate	F = 134°	F = 81-82°	
	trans (11)	$AlCl_3$, $AlLiH_4$	0-1 % cis 99-100 % trans	p. nitrobenzoate	F = 124°	F = 81-82°	

Tableau 1 - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ALKYLCYCLOHEXANOLS.

* *CPG : pour les alkyl-2 et alkyl-4 cyclohexanols le temps de rétention de l'isomère cis est inférieur à celui de l'isomère trans.*

Le temps de rétention du cis méthyl-3 cyclohexanol est supérieur à celui de l'isomère trans.

- l'hydrogénation en solution acéto-chlorhydrique en présence de platine d'ADAMS *(14)*, suivant PERLIN BORREL *(15)*

- la réduction par le sodium et l'éthanol absolu, selon la méthode de CLAUDON *(16)*.

- la réduction par le sodium et l'éther aqueux *(16)*.

- la réduction soit par l'hydrure de lithium aluminium en solution dans l'éther, soit par le mélange chlorure d'aluminium-hydrure de lithium aluminium en solution dans l'éther *(11)*.

Le tableau 1 donne, dans chaque cas, l'agent réducteur utilisé et les pourcentages d'isomères obtenus et déterminés par CPG sur colonne de célite imprégnée de 20 % de glycérol.

Le mélange d'alcools stéréoisomères est transformé en esters cristallisés selon la méthode de J.H. BREWSTER *(17)* : addition de l'alcool au mélange obtenu par action du chlorure de tosyle sur l'acide carboxylique en solution dans la pyridine.

Le choix de l'ester dinitro-3,5benzoate ou p. nitrobenzoate est fonction du stéréoisomère désiré : il doit y avoir une différence appréciable entre les points de fusion des deux esters isomères.

Cela impose de choisir un solvant de cristallisation tel, que le produit attendu cristallise en tête. L'alcool correspondant est régénéré par saponification de l'ester ainsi purifié. Les constantes physiques des alcools dont la pureté a été vérifiée par CPG sont données dans le tableau 1.

C- SYNTHESE DES ETHERS-OXYDES

1- Synthèse d'éthers-oxydes par la réaction de WILLIAMSON

La méthode de W. WILLIAMSON *(18)* qui consiste à ajouter un halogénure (de préférence bromure d'alkyle) sur un alcoolate de sodium en solution dans un excès d'alcool, nous a permis de préparer un grand nombre d'éthers-oxydes dissymétriques (tableau 2) avec de bons rendements, à condition de choisir correctement le couple halogénure d'alkyle-alcoolate de sodium ;

Alcoolate RONa ou organomagnésien	Halogénure d'alkyle RX	Ethers-oxydes synthétisés	Eb	n_D^{20}	d_4^{20}
n. C_4H_9ONa	CH_3I	2 n. $C_4H_9OCH_3$	Eb_{760} = 70,5-71°	1,3732	0,7437
n. C_4H_9ONa	C_2H_5I	3 n. $C_4H_9OC_2H_5$	Eb_{760} = 91°	1,3815	0,7519
n. C_3H_7ONa	n. C_4H_9Br	4 n. $C_4H_9On.C_3H_7$	Eb_{760} = 116°	1,3915	0,7612
n. C_3H_7ONa	i. C_4H_9Br	7 i. $C_4H_9On.C_3H_7$	Eb_{760} = 105°	1,3862	0,7469
t. $C_4H_9CH_2ONa$	CH_3I	8 t. $C_4H_9CH_2OCH_3$	Eb_{760} = 72-72,5°	1,3752	0,7372
t. $C_4H_9CH_2ONa$	n. C_3H_7Br	9 t. $C_4H_9CH_2On.C_3H_7$	Eb_{760} = 114-115°	1,3885	0,7498
t. $C_4H_9CH_2CH_2ONa$	CH_3I	10 t. $C_4H_9CH_2CH_2OCH_3$	Eb_{760} = 108-109°	1,3932	0,7648
t.$C_4H_9CH_2CH_2MgCl$ ou CH_3ONa	CH_3OCH_2Cl ou t. $C_4H_9CH_2CH_2CH_2Br$	11 t. $C_4H_9CH_2CH_2CH_2OCH_3$	Eb_{760} = 133-134°	1,4020	0,7742
$CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_2MgBr$	$(CH_3)_3CBr$	12 t. $C_4H_9(CH_2)_4OCH_3$	Eb_{760} = 155°	1,4105	0,7978
C_2H_5ONa	$C_6H_5CH_2Cl$	13 $C_6H_5CH_2OC_2H_5$	Eb_{25} = 83-84°	1,4950	0,9480
s. C_4H_9ONa	CH_3I	14 s. $C_4H_9OCH_3$	Eb_{760} = 60-61°	1,3720	0,7390
s. C_4H_9ONa	n. C_3H_7Br	16 s. $C_4H_9On.C_3H_7$	Eb_{760} = 105°	1,3865	0,7519
i. C_3H_7ONa	n. C_4H_9Br	17 n. $C_4H_9Oi.C_3H_7$	Eb_{760} = 106°	1,3861	0,7410
i. C_3H_7ONa	i. C_4H_9Br	18 i. $C_4H_9Oi.C_3H_7$	Eb_{760} = 96°	1,3824	0,7484
$C_6H_{11}ONa$	n. C_3H_7Br	41 $C_6H_{11}On.C_3H_7$	Eb_{760} = 171°	1,4370	0,8568

Tableau 2 - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'ETHERS-OXYDES SYNTHETISES PAR LA REACTION DE WILLIAMSON OU PAR ACTION D'UN ORGANOMAGNESIEN SUR UN COMPOSE A HALOGENE MOBILE.

Cette méthode ne peut toutefois être utilisée à la préparation d'éthers possédant un groupe alkyle tertiaire.

Nous avons cependant été amenés à mettre tout particulièrement au point la préparation du méthoxy-1 diméthyl-3,3 butane 10, du méthoxy-1 diméthyl-4,4 pentane 11 et du méthoxy-1 diméthyl-5,5 hexane 12.

J. VALADE *(19)* a montré que si le méthoxy-1 diméthyl-5,5 hexane 12 pouvait être préparé par action du bromure de tertbutyle sur le magnésien du bromo-1 méthoxy-4 butane, les deux éthers-oxydes 10 et 11 ne peuvent être préparés par voie organomagnésienne, le chlorure de tertbutylmagnésium ne réagissant pas sur le bromo-1 méthoxy-2 éthane ou le chloro-1 méthoxy-3 propane.

Nous les avons synthétisés à partir du même produit de base le chloro-1 diméthyl-3,3 butane obtenu suivant L. SCHMERLING *(20)* :

$$(CH_3)_3CCl + CH_2 = CH_2 \xrightarrow[-60°C]{AlCl_3} (CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$$

Ce composé présente les constantes physiques :

$$Eb_{760} = 115°, \quad n_D^{20} = 1,4160, \quad d_4^{20} = 0,8686$$

a- Méthoxy-1 diméthyl-3,3 butane 10

L'action du méthanolate de sodium sur le chloro-1 diméthyl-3,3 butane conduit à une déchlorhydratation de l'agent alkylant suivant la réaction:

$$(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl \xrightarrow[CH_3OH]{CH_3ONa} (CH_3)_3CCH = CH_2 + NaCl + CH_3OH$$

Aussi, ce chlorure a été transformé en alcool par oxydation de sa solution magnésienne à -5°C. Le diméthyl-3,3 butanol-1 obtenu × présente

× *Signalons que la condensation à basse température d'une solution magnésienne de chlorure de tertbutyle sur l'oxyde d'éthylène (21), qui semble une méthode de synthèse plus directe de cet alcool, ne donne qu'un faible rendement.*

les constantes :

$$Eb_{30} = 65\text{-}66°, \qquad n_D^{20} = 1,4134, \qquad d_4^{20} = 0,807$$

La méthylation du diméthyl-3,3 butanolate de sodium conduit à l'éther-oxyde avec un rendement satisfaisant.

b- Méthoxy-1 diméthyl-4,4 pentane 11

Cet éther-oxyde a été préparé :

- soit par condensation de l'éther chlorométhylique sur la solution magnésienne du chloro-1 diméthyl-3,3 butane.

- soit par action du méthanolate de sodium sur le bromo-1 diméthyl-4,4 pentane.

Ce dernier composé est obtenu selon la suite de réactions *(22)*

$$(CH_3)_3CMgCl + CH_2 = CHCH_2Br \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} (CH_3)_3CCH_2CH = CH_2$$

$$(CH_3)_3CCH_2CH = CH_2 + HBr\ (gaz) \xrightarrow{CCl_4} (CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2Br$$

2- Synthèse d'éthers-oxydes par alkylation avec un sulfate d'alkyle

L'alkylation des alcoolates de sodium issus de l'action de l'amidure de sodium sur des alcools au reflux de l'éther éthylique, au moyen d'un sulfate d'alkyle (méthyle ou éthyle) *(23) (24)* nous a permis l'obtention des éthers dissymétriques énumérés dans le tableau 3.

Pour les éthers-oxydes correspondants aux termes supérieurs, l'alkylation doit être effectuée au moyen d'esters d'acides arylsulfoniques. Cette méthode se révèle particulièrement intéressante pour la synthèse d'alcoxyalkylcycloalcanes, car elle ne nécessite pas comme le mode d'obtention précédent, l'utilisation en grand excès des alcools cyclaniques, difficilement accessibles. L'éthérification, d'autre part, se fait avec une totale rétention de configuration.

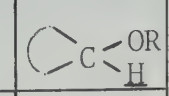
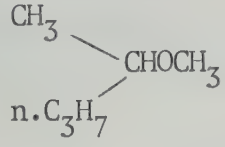
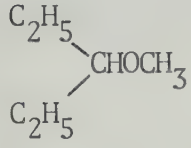
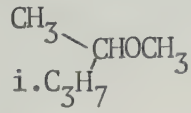
Ethers-oxydes	Eb	n_D^{20}	d_4^{20}	RMN, δ en ppm 
15 s.$C_4H_9OC_2H_5$	Eb_{760} = 79-80°	1,3781	0,7479	
19 	Eb_{760} = 87-88°	1,3830	0,7635	
20 	Eb_{760} = 88°	1,3853	0,7633	
21 	Eb_{760} = 81-82°	1,3835	0,7518	
38 $C_5H_9OCH_3$	Eb_{760} = 104-105°	1,4210	0,863	
39 $C_6H_{11}OCH_3$	Eb_{760} = 133°	1,4350	0,876	3,1
40 $C_6H_{11}OC_2H_5$	Eb_{760} = 147-148°	1,4325	0,8618	
42 $C_7H_{13}OC_2H_5$	Eb_{28} = 75-76°	1,4455	0,8754	
43 CH_3-1 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{760} = 140°	1,4377	0,867	
44 cis CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{760} = 144-145°	1,4357	0,872	3,15
45 trans CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{760} = 144-145°	1,4325	0,863	2,62
46 cis CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{22} = 54-55°	1,4317	0,8588	3,0
47 trans CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{24} = 50-51°	1,4335	0,8579	3,40
48 cis CH_3-4 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{760} = 148°	1,4346	0,864	3,3
49 trans CH_3-4 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{760} = 148°	1,4321	0,855	3,0
50 cis t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{27} = 95-96°	1,4520	0,880	3,35
51 trans t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$	Eb_{27} = 100-101°	1,4505	0,875	2,95
52 éther méthylique du menthol	Eb_{26} = 94°	1,4445	0,8612	2,90

Tableau 3 - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'ETHERS-OXYDES PREPARES PAR ALKYLATION A L'AIDE D'UN SULFATE D'ALKYLE

Les stéréoisomères purs cis et trans des méthoxyalkylcyclohexanes préparés par cette dernière méthode ont été identifiés à partir du signal RMN attribué au proton en α du groupe méthoxyle : le proton équatorial étant plus déblindé que le proton axial *(25 a)*.

3- Synthèse d'éthers-oxydes par condensation intermoléculaire

La déshydratation intermoléculaire *(26)* par l'acide sulfurique à 15 % de l'alcool butylique tertiaire et d'un alcool primaire ou secondaire utilisé en excès nous a permis de préparer la série d'éthers-oxydes $(CH_3)_3COR$ (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i.C_3H_7, n.C_4H_9, i.C_4H_9) (tableau 4) ; le rendement est fonction de la solubilité et de la classe de l'alcool utilisé.

L'éther-oxyde diterbutylique 30 est préparé par action du carbonate d'argent sur le chlorure de tertbutyle, en solution dans l'éther éthylique anhydre *(27)*, et isolé avec un rendement de 20 % après distillation du mélange réactionnel à l'aide d'un colonne à bande tournante.

II- PURIFICATION DES ETHERS-OXYDES

Tous les éthers synthétisés ont été purifiés de la manière habituelle : reflux et distillations répétées sur sodium afin de les rendre exempts d'alcools et d'eau. De même, ont été traités les produits commerciaux que nous avons utilisés pour notre étude, soit : les éthers-oxydes diéthylique 1, diisopropylique 22, di n.butylique 5, di sec. butylique 23, di n.octylique 6, le diméthoxyméthane 34, le diméthoxy-1,2 éthane 35 (DME), le diméthoxy-1,3 propane 36, le diméthoxy-1,4 butane 37, le tétrahydrofuranne 31 (THF), le tétrahydropyranne 32 (THP) et le dioxanne-1,4 33.

Ethers-oxydes	Eb	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt %
24 $t.C_4H_9OCH_3$	Eb_{760} = 55-56°	1,3690	0,7397	70
25 $t.C_4H_9OC_2H_5$	Eb_{760} = 73°	1,3768	0,7411	65
26 $t.C_4H_9O$ $n.C_3H_7$	Eb_{760} = 97°	1,3845	0,7534	20
27 $t.C_4H_9O$ $n.C_4H_9$	Eb_{760} = 120°	1,3965	0,7527	20
28 $t.C_4H_9O$ $i.C_4H_9$	Eb_{760} = 111-112°	1,3899	0,7416	15
29 $t.C_4H_9O$ $i.C_3H_7$	Eb_{760} = 87,5°	1,3805	0,7404	5
30 $t.C_4H_9O$ $t.C_4H_9$	Eb_{760} = 105-106°	1,3955	0,7650	18

Tableau 4 - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'ETHERS-OXYDES PREPARES PAR CONDENSATION INTERMOLECULAIRE

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE DES ETHERS-OXYDES SYNTHETISES, PAR SPECTROGRAPHIES INFRAROUGE ET RAMAN

Nous avons abordé cette étude afin de nous assurer de la structure des composés obtenus et de préciser la conformation d'alcoxyalkylcyclohexanes. Très vite, il nous est apparu que la connaissance spectrale infrarouge et Raman de la liaison COC des éthers-oxydes était vraiment sommaire.

Parmi les éthers aliphatiques, seuls les éthers oxydes légers, diméthylique, méthyl-éthylique, diéthylique *(28) (29)* et diisopropylique *(29)* avaient fait l'objet d'une analyse systématique. Les éthers aliphatiques plus lourds avaient été peu étudiés et certains résultats nous ont semblé discutables *(30)*.

De même, les éthers-oxydes où l'atome d'oxygène est lié à un groupement cyclohexanique, ou alcoxyalkylcycloalcanes, n'avaient pas fait l'objet d'une étude approfondie ; seul W. HUCKEL *(31)* proposa quelques attributions pour le méthoxycyclohexane et quelques méthoxy-1 alkyl-3 cyclohexanes et méthoxy-1 alkyl-4 cyclohexanes.

C'est pourquoi, nous avons abordé l'examen spectrographique de 32 éthers-oxydes, répartis en deux groupes bien distincts (tableau 5) afin de faciliter notre étude :

- les éthers-oxydes à chaines ouvertes où les substituants liés à l'oxygène sont purement aliphatiques ; nous les avons classés en 6 séries suivant le degré de substitution des atomes de carbone en α de l'atome d'oxygène.

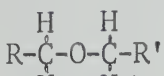
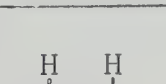
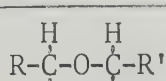
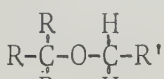
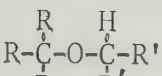
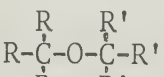
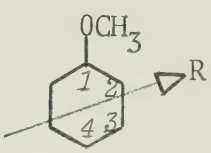
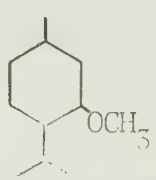
	R=n.C_3H_7, R'=C_2H_5 4 ; R=i.C_3H_7, R'=C_2H_5 7 ; R=t.C_4H_9 R'=H 8 ; R=t.C_4H_9 , R'=C_2H_5 9
	R=CH_3, R''=C_2H_5, R'=H 14 ; R=R'=CH_3, R''=C_2H_5, 15 ; R=CH_3, R'=R''=C_2H_5 16 ; R=R''=CH_3, R'=nC_3H_7 17 ; R=R''=CH_3, R'=i.C_3H_7 18 ; R=R''=C_2H_5, R'=H 20
	R=R'=R''=CH_3 22 ; R=R'=CH_3, R''=C_2H_5 23
	R=CH_3, R'=H 24 ; R=R'=CH_3, 25 ; R=CH_3, R'=C_2H_5 26 ; R=CH_3, R'=n.C_3H_7 27 ; R=CH_3, R'=i.C_3H_7 28
	R=R'=CH_3 29
	R=R'=CH_3 30
	R=CH_3 39 ; R=C_2H_5 40 ; R=n.C_3H_7 41
	R=CH_3 en 1 : 43 en 2 : cis 44, trans 45 en 3 : cis 46, trans 47 en 4 : cis 48, trans 49
	R=tC_4H_9 en 4 : cis 50, trans 51
	52

Tableau 5 - ETHERS-OXYDES ETUDIES PAR SPECTROGRAPHIES INFRAROUGE ET RAMAN

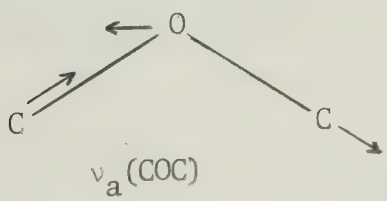
- les éthers-oxydes où l'atome d'oxygène est lié à un groupement cyclohexanique et que nous avons divisés en 3 séries suivant que ce groupement est non substitué, monosubstitué ou disubstitué.

Il nous a paru important, avant d'aborder l'étude de ces derniers composés, d'attribuer les vibrations de valence ν(CO) des alkylcyclohexanols correspondants.

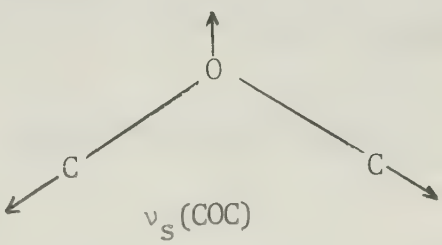
Les spectres infrarouge et Raman de tous ces composés ont été enregistrés dans le domaine de fréquence 1300-600 cm^{-1}, en solution dans les solvants appropriés, à la température de 25°C. Nous nous sommes limités à l'étude des fréquences des vibrations caractéristiques de la liaison COC.

I- GENERALITES

Rappelons que le groupement COC d'un éther-oxyde donne en spectrographie infrarouge et Raman, deux vibrations de valence l'une antisymétrique ν_a(COC), l'autre symétrique ν_s(COC) résultant du couplage des vibrateurs CO. Elles sont attendues dans le domaine des fréquences ν(CCC) puisque les masses des atomes ne sont guère différentes et les constantes de force du même ordre de grandeur.



ν_a(COC)



ν_s(COC)

ν_a(COC)

A la vibration ν_a(COC) correspond, sur le spectre infrarouge, une bande forte dans le domaine de fréquences 1250-950 cm^{-1}.

Afin de préciser la position de cette bande, nous avons réalisé un effet de solvant au moyen d'un donneur de proton tel que le chloroforme ou le bromoforme. La formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène de l'éther-oxyde et le donneur de proton entraîne un abaissement de

la fréquence caractéristique du vibrateur COC. C'est en général, la bande la plus intense, et se déplaçant par effet de solvant polaire, qui sera attribuée à la vibration ν_a(COC).

$\underline{\nu_s(COC)}$

Il est pratiquement impossible d'identifier par spectrographie infrarouge la vibration de valence ν_s(COC), car elle est très peu intense et que l'effet de solvant n'est pas aussi significatif que précédemment. En effet, le spectre d'absorption d'un éther-oxyde présente en général dans la région 900-800 cm^{-1}, une bande se déplaçant par effet de solvant, mais qui ne correspond pas à la vibration ν_s(COC), comme nous allons le montrer dans la suite de l'exposé.

Aussi, avons-nous dû recourir à la spectrographie Raman où l'étude de la polarisation permet de distinguer les fréquences qui correspondent aux mouvements symétriques ou antisymétriques par rapport au plan de la molécule.

La vibration ν_s(COC) donne lieu à une raie forte et polarisée dans la région 900-700 cm^{-1}.

II- RESULTATS

A- ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES

Le tableau 6 rassemble les fréquences des bandes infrarouges et Raman attribuées après discussion aux vibrations ν_a(COC) et ν_s(COC).

1- Attributions

a- Vibrations de valence ν_a(COC)

Les spectres infrarouges des éthers-oxydes en solution dans le sulfure de carbone, présentent tous entre 1125 et 950 cm^{-1}, une ou plusieurs bandes intenses. En général, un effet de solvant a permis de préciser la position de la bande attribuable à ν_a(COC).

Cependant, dans certains cas, l'analyse des spectres a été très

délicate. D'une part, tous ces composés, à l'exception de 24 et 30, peuvent théoriquement exister sous plusieurs conformations susceptibles de donner lieu à des bandes de vibrations ν_a(COC) distinctes ; d'autre part, dans ce domaine de fréquences, se trouvent les bandes d'absorption relatives aux vibrations des substituants alcoxylés aliphatiques. Enfin, il est possible, comme l'ont montré par le calcul R.G. SNYDER et G. ZERBI *(29)* pour des molécules homologues, que les vibrations ν(COC) soient couplées avec d'autres vibrations du spectre.

Les composés 8, 17, 20, 24, 28, 29 et 30 présentent tous dans la région 1120-970 cm^{-1} une seule bande intense déplacée par effet de solvant que nous avons attribuée à ν_a(COC) (tableau 6).

Pour le composé 4, on observe une large absorption, avec un maximum d'intensité dans le sulfure de carbone, à 1117 cm^{-1} et se déplaçant globalement dans le chloroforme. Nous pensons que ce maximum correspond à ν_a(COC) et que l'épaulement vers 1097 cm^{-1} est caractéristique du groupement $On.C_3H_7$ *(32)*. De même, le dérivé 7 présente un massif à deux maxima situés à 1115 et 1101 cm^{-1} dans CS_2, déplacé par effet de solvant en donnant une seule bande large à 1095 cm^{-1}. Par analogie avec le composé 4, nous attribuons la bande 1115 cm^{-1} à ν_a(COC).

Le composé 9, possédant également un substituant n. propyle, présente un massif avec deux maxima dans CS_2 à 1117 et 1110 cm^{-1} ; le dernier, le plus intense est affecté à ν_a(COC).

Examinons maintenant les spectres des composés 14, 15, 16, 23 qui ont en commun le groupement $Os.C_4H_9$.

Ils présentent tous une forte bande vers 1100 cm^{-1}, légèrement sensible à l'effet de solvant et que nous pensons caractéristique du groupement $Os.C_4H_9$.

Pour le dérivé 14, la bande la plus intense du spectre, à 1088 cm^{-1}, est attribuée à ν_a(COC).

Des deux absorptions à 1107 (très forte) et 1078 cm^{-1}, (forte) relevées pour le composé 15, nous attribuons la bande 1078 cm^{-1} à ν_a(COC), par analogie avec le composé 14. La bande à 1107 cm^{-1}, peut correspondre à la superposition d'une vibration du groupe $Os.C_4H_9$ et d'une vibration

Composés	IR ν_a(COC)		Raman ν_s(COC)
	Solution dans CS_2	Solution dans $HCCl_3$ ou $HCBr_3$	liquide pur
4 $n.C_4H_9On.C_3H_7$	1117 TF *1097 m*	1107 F 1095 F	880
7 $i.C_4H_9On.C_3H_7$	1115 TF *1101 F*	1095	881
8 $t.C_4H_9CH_2OCH_3$	1120	1105	762
9 $t.C_4H_9CH_2On.C_3H_7$	*1117* 1110 TF	1100	*769 e* 755
14 $s.C_4H_9OCH_3$	1088	1081	822
15 $s.C_4H_9OC_2H_5$	1078	1076	831
16 $s.C_4H_9On.C_3H_7$	1083	1078	831
17 $n.C_4H_9Oi.C_3H_7$	1084	1078	
18 $i.C_4H_9Oi.C_3H_7$	1079	1071	844 *829 e*
20 $(C_2H_5)_2CHOCH_3$	1093	1086	
22 $i.C_3H_7Oi.C_3H_7$	1013	1008	795
23 $s.C_4H_9Os.C_4H_9$	1046	1043	
24 $t.C_4H_9OCH_3$	1083	1077	725
25 $t.C_4H_9OC_2H_5$	*1114 F* 1072 TF *954*	1110 1068 950	742
26 $t.C_4H_9On.C_3H_7$	1082 TF 1005 TF	1075 1000	751 733
27 $t.C_4H_9On.C_4H_9$	1079 TF *985 f*	1073 981	754 729
28 $t.C_4H_9Oi.C_4H_9$	1080	1071	752
29 $t.C_4H_9Oi.C_3H_7$	1007	999	737
30 $t.C_4H_9Ot.C_4H_9$	993	984	704

Tableau 6 - FREQUENCES CARACTERISTIQUES DES VIBRATIONS ν(COC) D'ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES

L'éther 23 est un mélange de composés méso et racémique. Les fréquences sont données en cm^{-1}.

du groupe OC_2H_5 généralement observée dans les dérivés éthoxylés *(33) (34)*, ce qui expliquerait sa forte intensité.

Alors que pour le composé 16, on observe la vibration ν_a(COC) à 1083 cm^{-1}, pour le composé 23, celle-ci est abaissée à 1046 cm^{-1}. Cet abaissement de fréquence sera justifié par la suite.

La plupart des éthers-oxydes qui suivent ont posé des problèmes d'attribution liés à la multiplicité de leurs conformations.

L'éther diisopropylique 22 présente deux bandes très fortes à 1109 et 1013 cm^{-1} toutes deux sensibles à l'effet de solvant. Celle de plus basse fréquence, la plus intense, est attribuée à ν_a(COC), en accord avec R.G. SNYDER et G. ZERBI *(29)*. Ces auteurs ont, de plus, montré que le spectre infrarouge de ce composé n'était pas modifié s'il était effectué à -196°C. ILs ont attribué à ce composé, parmi toutes celles qui sont possibles, la conformation (1) (figure 3) où les interactions entre groupements méthyles sont minimales. Cependant, on ne peut affirmer avec certitude que l'éther diisopropylique existe dans cette conformation ! En effet, en se basant sur la variation du déplacement chimique des divers protons de cette molécule, lorsque l'éther-oxyde est dissous successivement dans le tétrachlorure de carbone et le benzène, soit $\Delta^{C_6H_6}_{CCl_4} = \delta CCl_4 - \delta C_6H_6$ ppm, D.H. WILLIAMS (×) *(35)* a attribué à ce composé la conformation (2) (fig3, p.32).Celle-ci peut être obtenue à partir de la conformation 1 par rotation de 60° autour d'une liaison C-O.

(×) *Remarque :*

D.H. WILLIAMS (35) admet que les dipoles des molécules dissoutes dans un solvant comme le benzène tendent à s'orienter parallèlement au cycle aromatique de telle sorte que l'extrémité négative du dipole s'éloignerait du benzène alors que l'extrémité positive s'en rapprocherait.

D.H. WILLIAMS observe pour l'éther diisopropylique, sous l'influence de l'anisotropie diamagnétique du benzène, un blindage des protons en α de l'oxygène et un léger déblindage des protons méthyliques (les valeurs de $\Delta^{C_6H_6}_{CCl_4}$ *sont données entre parenthèse sur le schéma représentatif de (2) De ces résultats, il en conclut que la conformation la plus peuplée de l'éther diisopropylique est la conformation (2).*

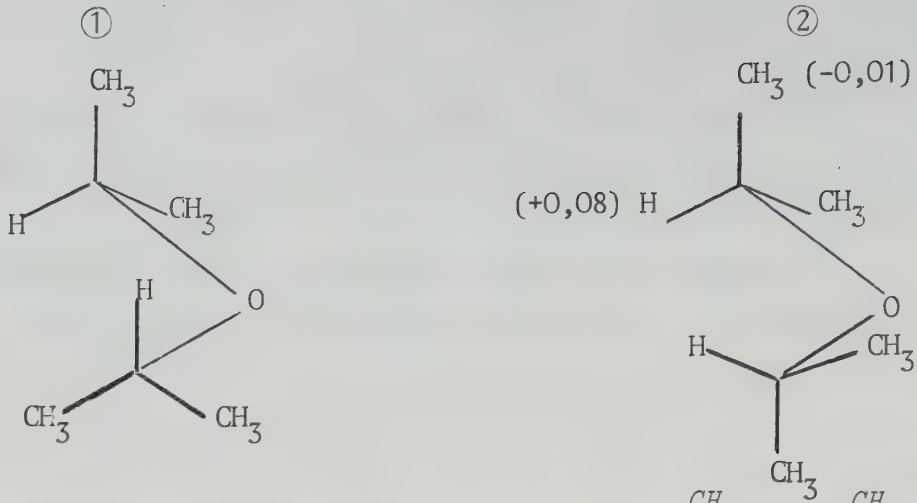


Figure 3 - Conformations envisagées pour $CH_3>CHOCH<CH_3$ CH_3 CH_3

Envisageons enfin la série d'éthers-oxydes 25, 26, 27, 28, 29, 30. Pour l'éther ditertbutylique 30, nous attribuons l'intense absorption à 993 cm^{-1} déplacée par effet de solvant à $\nu_a(COC)$, contrairement à I.F. KOVALEV *(30 a)* qui la situait à 1179 cm^{-1}.

Le composé 25 t.$C_4H_9OC_2H_5$ présente trois bandes respectivement à 1114, 1072 et 954 cm^{-1} dans CS_2, se déplaçant de 4 cm^{-1} par effet de solvant.

De même, les deux bandes fortes à 1082 et 1005 cm^{-1} observées dans CS_2 pour le dérivé 26 t.$C_4H_9On.C_3H_7$ subissent un abaissement de fréquence en présence d'un solvant donneur de proton.

Pour le composé 27 t.$C_4H_9On.C_4H_9$, on note également un effet de solvant sur les fréquences 1079 cm^{-1} (forte) et 985 cm^{-1} (faible). Pour expliquer ces bandes et proposer une attribution, nous avons envisagé la possibilité d'une isomérie de rotation des liaisons O-C.

Effectivement, ces molécules peuvent exister sous trois conformations possibles, l'une que nous appellerons anti et les deux autres gauches. C'est ce que nous avons représenté sur la figure 4 d'abord en perspective, puis en considérant la projection de Newman suivant l'axe de la liaison O-CH_2.

Il ne semble pas, dans le cas des éthers 26 et 27 qu'une isomérie de rotation autour de la liaison C-C puisse être retenue. Cette possibilité n'existe pas pour l'éther 25. En effet, G. FOURCHE *(36)* a montré que le passage d'une forme anti à une forme gauche d'un éther-oxyde ou d'un polyoxyéthylène exige moins d'énergie lorsque la rotation a lieu autour d'une liaison C-C

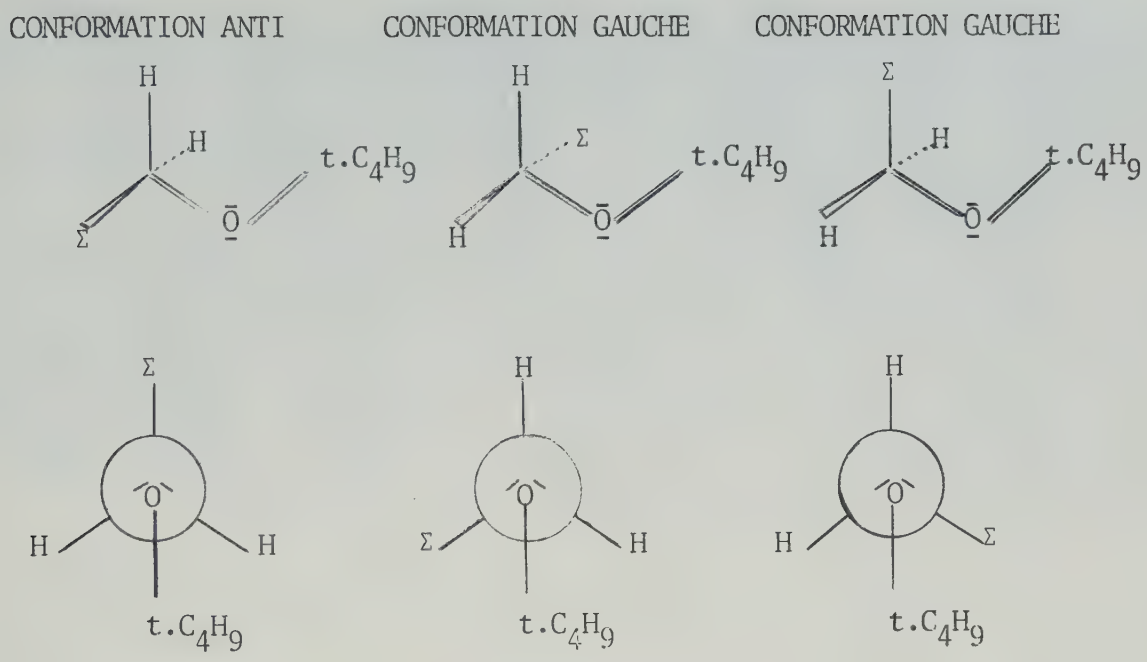


Figure 4 - CONFORMATIONS DES ETHERS-OXYDES $t.C_4H_9OCH_2\Sigma$ ($\Sigma = CH_3$, 25; $\Sigma = C_2H_5$, 26; $\Sigma = nC_3H_7$, 27; $\Sigma = i.C_3H_7$, 28)

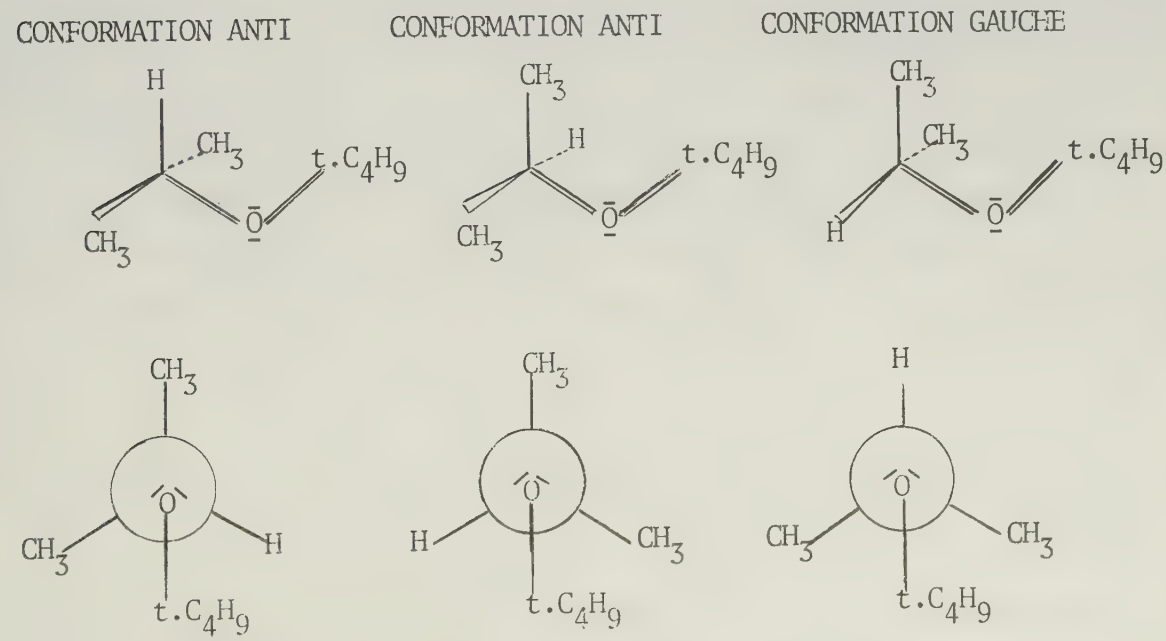


Figure 5 - CONFORMATION DE L'ETHER-OXYDE $t.C_4H_9Oi.C_3H_7$ 29

qu'autour d'une liaison C-O et que les isomères de rotation autour de C-C sont d'énergies plus proches que les isomères de rotation autour de C-O. Nous avons donc supposé l'existence à température ordinaire d'isomères de rotation autour de la liaison C-O.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué (×) à l'aide d'une cellule (schéma p. 8), conçue pour travailler à basse température, le spectre des éthers 25 et 26 à l'état cristallin. Par condensation de sa vapeur sur une face froide en KBr, on obtient le composé à l'état amorphe, qui par échauffement progressif de la face, s'organise à l'état cristallin. Cette cristallisation est vérifiée par examen au moyen de polaroïds.

Nous avons constaté sur le spectre de l'éther-oxyde 25 (figure 7) à l'état cristallin, la disparition d'un certain nombre de bandes de fréquences supérieures à 1150 cm^{-1} observées à l'état liquide. Par contre, on ne remarque pas de modification dans la région des bandes sensibles à l'effet de solvant. On ne peut donc pas retenir l'hypothèse de la présence de plusieurs conformères. Les différences observées sur le spectre par variation de température pourraient provenir d'un effet d'orientation des molécules à l'état cristallin. Dans ces conditions, la bande à 1114 cm^{-1} doit être attribuée au groupe OC_2H_5 comme cela a été souvent retenu pour des dérivés éthoxylés *(33) (34)*. L'intense absorption à 1072 cm^{-1} correspond à ν_a(COC). La fréquence de la troisième bande à 954 cm^{-1} nous a paru bien basse pour être affectée à une autre vibration ν_a(COC). On ne peut, en effet, s'attendre à trouver pour ce dérivé une valeur de ν_a(COC) inférieure à 993 cm^{-1}, valeur retenue dans le dérivé 30. La bande à 954 cm^{-1} pourrait provenir d'un couplage avec la vibration ν_a(COC) à 1072 cm^{-1}, ce qui expliquerait son déplacement dans un solvant donneur de proton.

(×) *Nous remercions vivement Madame REY du Laboratoire de Spectrographie infrarouge qui a bien voulu nous initier à cette technique.*

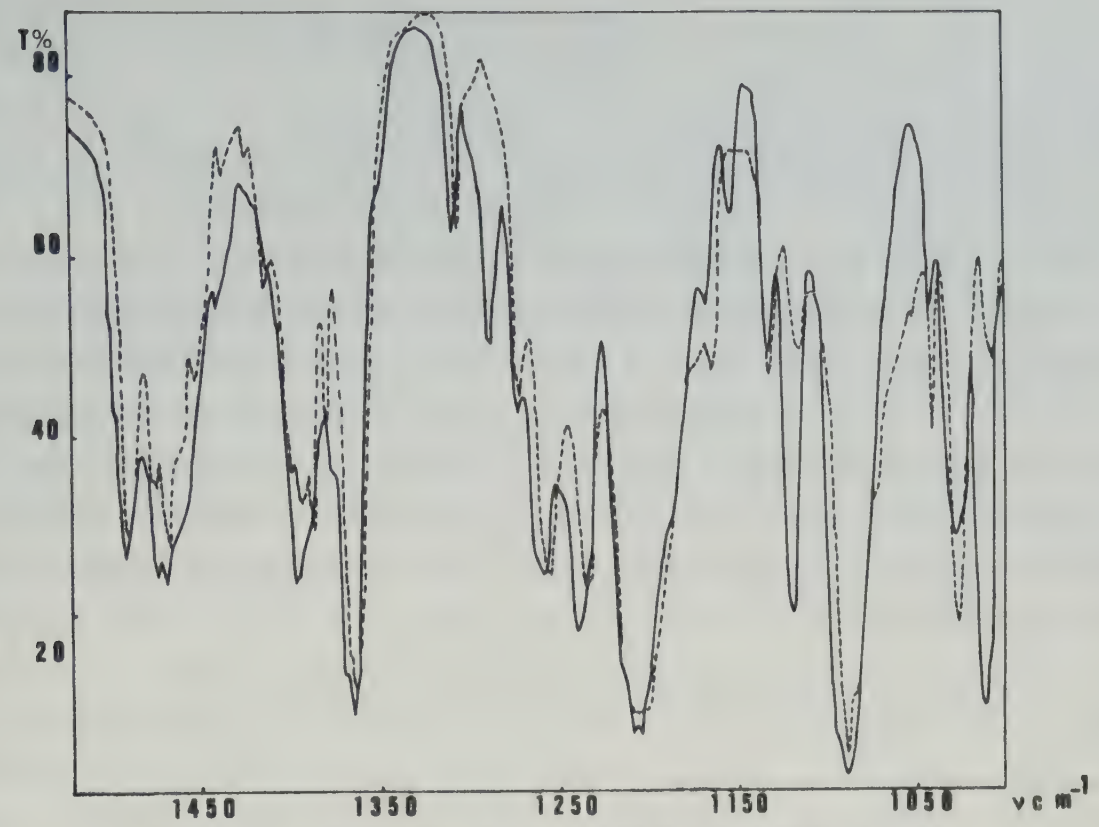


Figure 6 - SPECTRE I.R. DE L'ETHER $tC_4H_9OnC_3H_7$ 28

—— solide amorphe à la température de l'azote liquide

..... solide cristallisé à la température de l'azote liquide

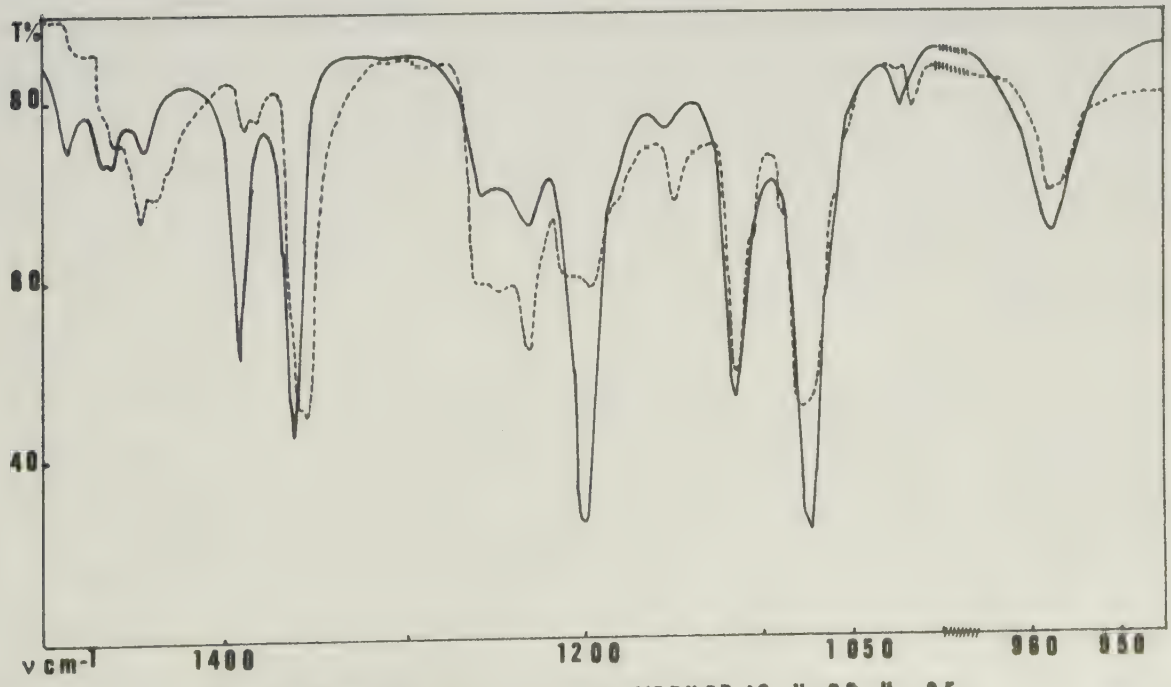


Figure 7 - SPECTRE I.R. DE L'ETHER $tC_4H_9OC_2H_5$ 25

—— liquide à 25°

.... solide cristallisé à la température de l'azote liquide

Par contre, le spectre de l'éther 26 à l'état cristallin, est très modifié par rapport au spectre du liquide ou du solide amorphe (figure 6). Les bandes à 1283, 1147, 1114, 1005 et 943 cm^{-1} disparaissent ou diminuent considérablement d'intensité et peuvent être attribuées aux conformères gauches (×). La bande à 1005 cm^{-1} doit correspondre à la vibration ν_a(COC) des conformères gauches (attribution faite par analogie de structure de ces conformères avec les conformations anti proposées pour l'éther 29), celle à 1082 cm^{-1}, à la vibration ν_a(COC) du conformère anti.

Pour le composé 27, nous avons attribué avec certitude à la vibration ν_a(COC) la bande à 1079 cm^{-1}. La faible bande à 985 cm^{-1} dans CS_2, qui se déplace par effet de solvant, pourrait correspondre, soit à une vibration couplée à la vibration ν_a(COC), soit à la vibration ν_a(COC) d'un isomère de rotation.

Le composé 28 peut également exister sous trois conformations (figure 4). Cependant, les conformations gauches font intervenir une gêne stérique très importante, aussi la probabilité d'existence de tels conformères est faible. Ceci semble confirmé par la présence d'une seule bande à 1080 cm^{-1} sensible à l'effet de solvant et attribuée à ν_a(COC).

Il semble également, pour la même raison que dans le cas précédent que l'éther 29 ne peut exister que sous deux conformations anti (figure 5) auxquelles correspond la vibration ν_a(COC) à 1007 cm^{-1}.

(×) *Nous avons, dans ce cas, admis que la cristallisation entraîne la disparition de la conformation d'énergie potentielle maximum. En fait, compte tenu de la faible différence d'enthalpie et d'entropie entre deux conformations la disparition de celle de plus haute énergie n'est en général que très partiellement due à sa moindre stabilité. L'énergie et l'entropie réticulaire sont les principaux responsables de la cristallisation sous une conformation unique. Ainsi on peut obtenir en phase solide la forme cristallographiquement la plus favorable laquelle n'est pas toujours la forme thermodynamiquement la plus stable (42).*

b- Vibration de valence ν_s(COC)

Cette vibration de valence n'a été que fort peu étudiée, car elle donne lieu généralement à une faible absorption infrarouge.

D'après les résultats de J.P. PERCHARD *(28)*, relatifs aux éthers-oxydes méthyléthyliques et diéthyliques, elle est attendue en spectrographie Raman dans la région 900-700 cm^{-1}, en même temps que les vibrations de valence ν_s(CCC). Elle correspond à une bande du spectre intense et polarisée.

Les spectres Raman de nos composés présentent dans cette région, une ou plusieurs bandes intenses et polarisées ce qui nous a parfois gêné pour l'attribution de ν_s(COC). Nous avons, en général, attribué à la vibration ν_s(COC), la bande polarisée la plus intense du spectre (tableau 6).

Ainsi, pour les composés 8, 14, 15, 22, 24, 25, 29, 30, nous observons une bande de très forte intensité que nous avons attribuée à ν_s(COC).

Le composé 4 présentant plusieurs bandes polarisées, nous avons considéré la bande la plus intense à 880 cm^{-1}, comme étant due à ν_s(COC). Le spectre du composé 7 a également deux bandes d'égale intensité et polarisées à 828 et 881 cm^{-1}. Nous faisons correspondre à ν_s(COC) la bande à 881 cm^{-1}, par analogie avec 4. Pour l'éther 18, nous observons un massif de bandes fortes et polarisées, avec un maximum à 844 cm^{-1} qui pourrait être affecté à ν_s(COC). A cette même vibration, nous avons attribué pour le composé 8, la bande à 762 cm^{-1} qui semble cependant couplée avec la bande à 520 cm^{-1}, alors que pour le dérivé homologue 9 nous lui faisons correspondre deux bandes, l'une très intense à 755 cm^{-1}, l'autre assez faible à 769 cm^{-1}. Dans le composé 16, on observe deux bandes sensiblement d'égale intensité et polarisées à 881 et 831 cm^{-1} ; cette dernière est attribuée à ν_s(COC), par analogie avec les composés homologues 14 et 15.

Pour le composé 22, nous observons ν_s(COC) à 795 cm^{-1} en accord avec R.G. SNYDER et G. ZERBI *(29)*. Contrairement à V.A. ARBUZOVA *(30 b)* et I.F. KOVALEV *(30 a)*, pour les éthers-oxydes 25 et 30, nous affectons respectivement à ν_s(COC) les bandes fortes à 742 et 704 cm^{-1}. Les composés 24 et 25 ne présentent qu'une seule bande forte ; ce résultat confirme pour ce dernier composé, l'absence d'isomérie de rotation. Par contre, on observe pour le composé 26 deux bandes Raman polarisées et relativement peu intenses à 751 et 733 cm^{-1}. Le spectre IR de cet éther-oxyde à l'état amorphe, gelé dans l'azote liquide, présente dans cette région quatre bandes à 780, 761, 753 et 732 cm^{-1}.

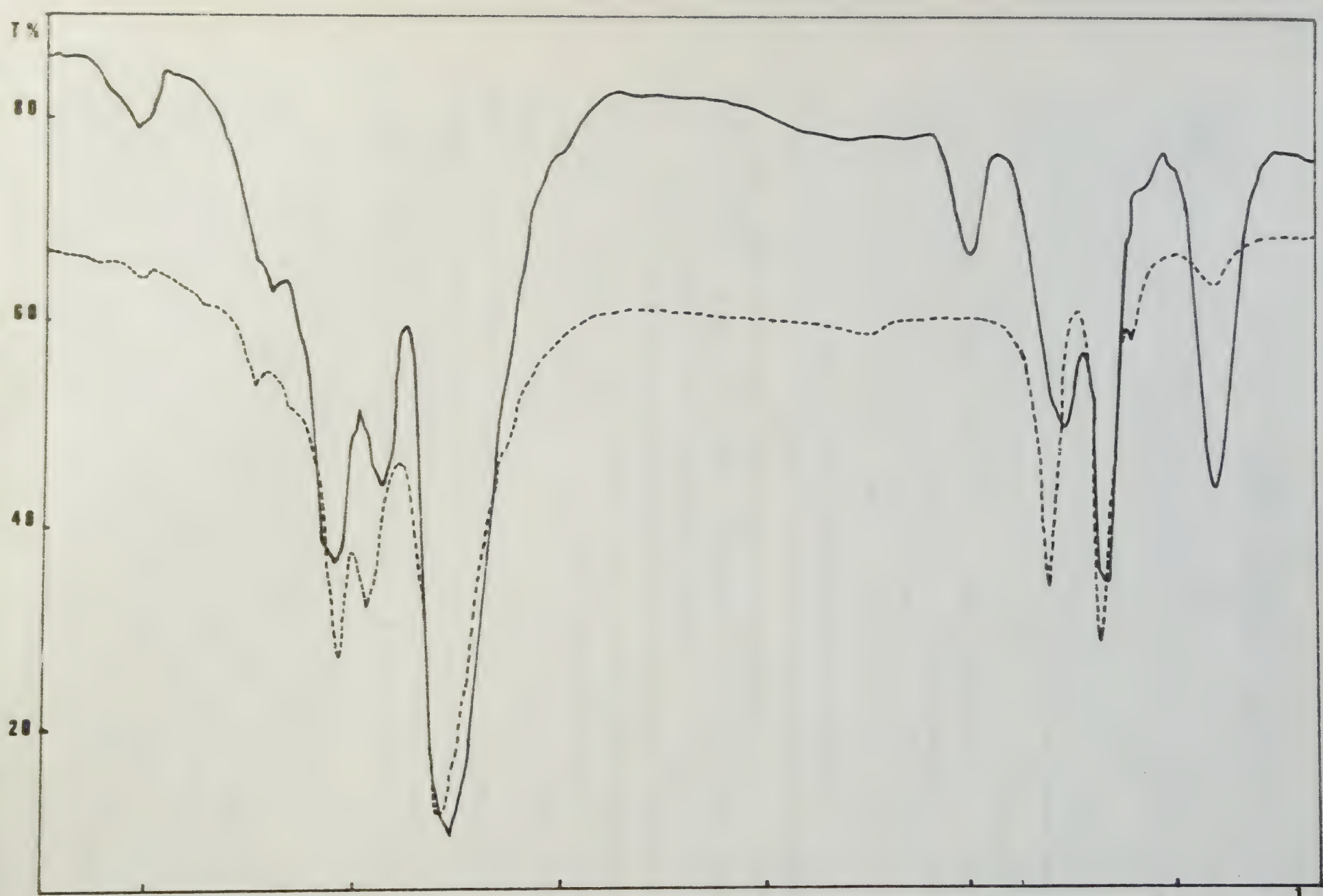


Figure 8 _ SPECTRE I.R. DE L'ETHER $tC_4H_9OnC_3H_7$ 26

Dans le spectre infrarouge du cristal, subsistent seuleument (figure 8) les deux bandes à 765 et 753 cm^{-1}. Nous en avons conclu que la bande observée en Raman à 751 cm^{-1}, correspond à la vibration ν_s(COC) du conformère anti, celle à 733 cm^{-1} à la vibration ν_s(COC) des conformères gauches.

Pour le composé 27, on observe deux bandes, l'une à 754 cm^{-1} et l'autre plus faible à 729 cm^{-1} qui pourraient également être liées à l'existence de deux conformères. Dans le cas du dérivé 28, des deux bandes fortes et polarisées à 830 et 752 cm^{-1}, la seconde est attribuée à ν_s(COC) par analogie avec les composés 24 et 25.

Le composé 29 ne présente qu'une seule bande fortement polarisée ce qui correspond, comme nous l'avons vu précédemment, à l'existence d'un seul conformère.

Signalons que le spectre infrarouge de certains de ces composés en solution dans CS_2 présente une bande située entre 900 et 800 cm^{-1} se déplaçant de 2 à 5 cm^{-1} par effet de solvant (notamment pour les éthers 8 (871 cm^{-1}), 14 (880 cm^{-1}), 15 (862 cm^{-1}), 24 (852 cm^{-1}), 25 (846 cm^{-1}), 26 (877 cm^{-1}), 27 (866 cm^{-1}), 28 (883 cm^{-1}), 29 (884 cm^{-1})). En l'absence des spectres Raman, cette bande avait été affectée pour quelques composés à ν_s(COC) *(33)*. En fait, cette bande est soit inexistante, soit très faible sur le spectre Raman si bien qu'elle ne peut être attribuée à ν_s(COC). Son déplacement pourrait être expliqué à partir des résultats de R.G. SNYDER et G. ZERBI *(29)* qui ont montré par le calcul la possibilité de couplages de ν(COC) avec d'autres vibrations.

c- Conclusions

Nous avons montré qu'un éther-oxyde aliphatique est caractérisé par une ou plusieurs absorptions infrarouges intenses entre 1120 et 990 cm^{-1} et une ou plusieurs bandes Raman entre 900 et 700 cm^{-1} dues respectivement aux vibrations de valence ν_a(COC) et ν_s(COC). Nous avons nettement mis en évidence dans un cas, l'existence d'un éther-oxyde sous plusieurs conformations, chacune donnant son propre spectre ; ce résultat montre que cette étude est encore susceptible d'un développement important, notamment en réalisant les spectres à basse température de composés pouvant présenter plusieurs conformations tels que 4, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 20.

L'ensemble de ces résultats met en lumière les difficultés

d'attribution des vibrations de valence ν_a(COC) et ν_s(COC).

2- Relation entre la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène et les vibrations de valence ν_a(COC) et ν_s(COC)

En examinant les résultats du tableau 6, nous constatons que, lorsque la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène varie, les valeurs de ν_a(COC) oscillent entre 1120 et 993 cm^{-1} et celles de ν_s(COC) entre 880 et 704 cm^{-1} ; ν_s(COC) est plus sensible que ν_a(COC) à la substitution des carbones en α de l'atome d'oxygène. Aussi, avons-nous recherché une relation entre la nature de ces substituants et les valeurs de ν_a(COC) et ν_s(COC). Nous envisagerons successivement l'influence des effets stériques et électroniques sur les fréquences de vibration antisymétrique ν_a(COC) et symétrique ν_s(COC).

a- Vibration de valence ν_a(COC)

α- *Influence des effets stériques des substituants*

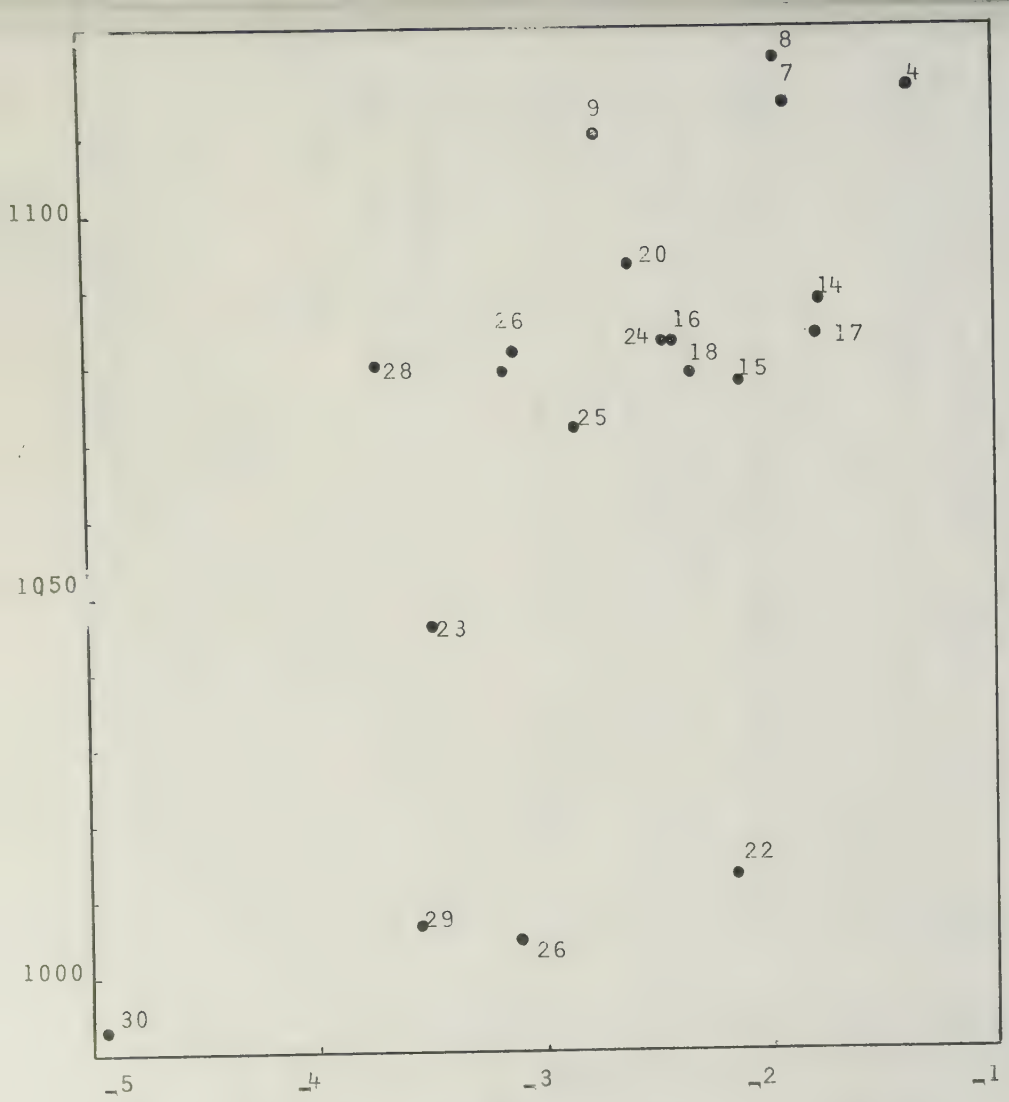
En portant sur un graphique les fréquences d'absorption ν_a(COC) en fonction de la somme des constantes stériques E_s^c de R.W. TAFT *(37 b)* corrigées des effets d'hyperconjugaison *(38)* et relatives aux substituants liés à l'oxygène, on constate (graphique 1) qu'il n'y a pas de relation univoque entre ces grandeurs.

On peut cependant noter une diminution de ν_a(COC) par augmentation des effets stériques.

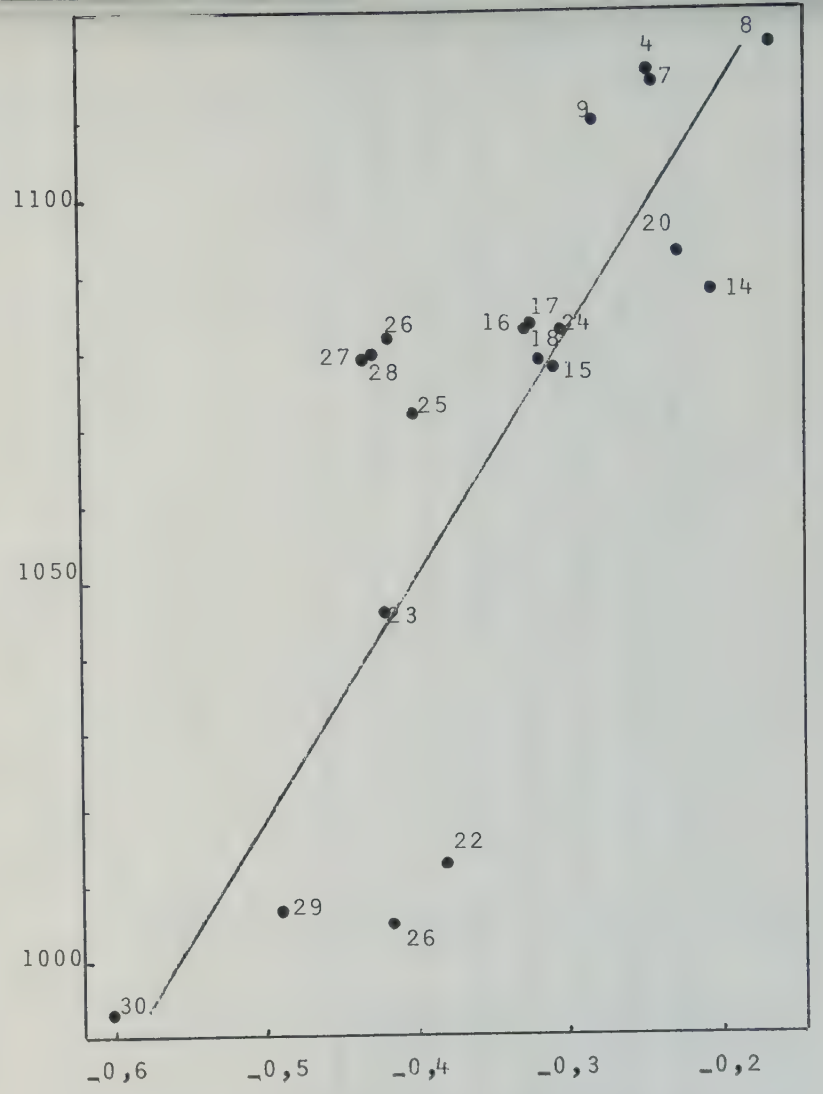
β- *Influence des effets électroniques des substituants*

Pour les éthers-oxydes étudiés, tous les substituants liés à l'oxygène interviennent par leurs effets inductifs lesquels tendent à accroître la densité électronique au niveau de l'oxygène.

J. MENDELSOHN *(39)* et M. LEBEDEFF *(32)* ont montré qu'il existe une relation, approximativement linéaire, entre ν_a(MOC) des dérivés organométalliques oxygénés R_3MOR' (M = Si, Ge, Sn ; R = alkyl) et les constantes σ^* de R.W. TAFT *(37 a)* qui traduisent les effets polaires inductifs des groupes R'.



Graphique 1 - FREQUENCES DES VIBRATIONS ν_a(COC) EN FONCTION DE LA SOMME DES COEFFICIENTS E_s^c DE TAFT DES SUBSTITUANTS LIES A L'OXYGENE



Graphique 2 - FREQUENCES DES VIBRATIONS ν_a(COC) EN FONCTION DE LA SOMME DES COEFFICIENTS σ^* DE TAFT DES SUBSTITUANTS LIES A L'OXYGENE

Récemment E.E. MACH *(40)* a relié les fréquences ν_a(COC) d'éthers-oxydes du type $ROCH_3$ (R = alkyl) aux constantes σ^* des substituants R. Nous avons donc effectué la représentation graphique de ν_a(COC) (graphique 2) en fonction des valeurs de la somme des constantes σ^* relatives aux substituants liés à l'oxygène ; nous obtenons un ensemble de points groupés autour d'une droite, montrant que ν_a(COC) est une fonction croissante de $\Sigma\sigma^*$, mais dépend aussi d'autres facteurs caractéristiques des substituants tels que les dimensions, ramifications (principalement des atomes de carbone en α de l'oxygène).

b- Vibration de valence ν_s(COC)

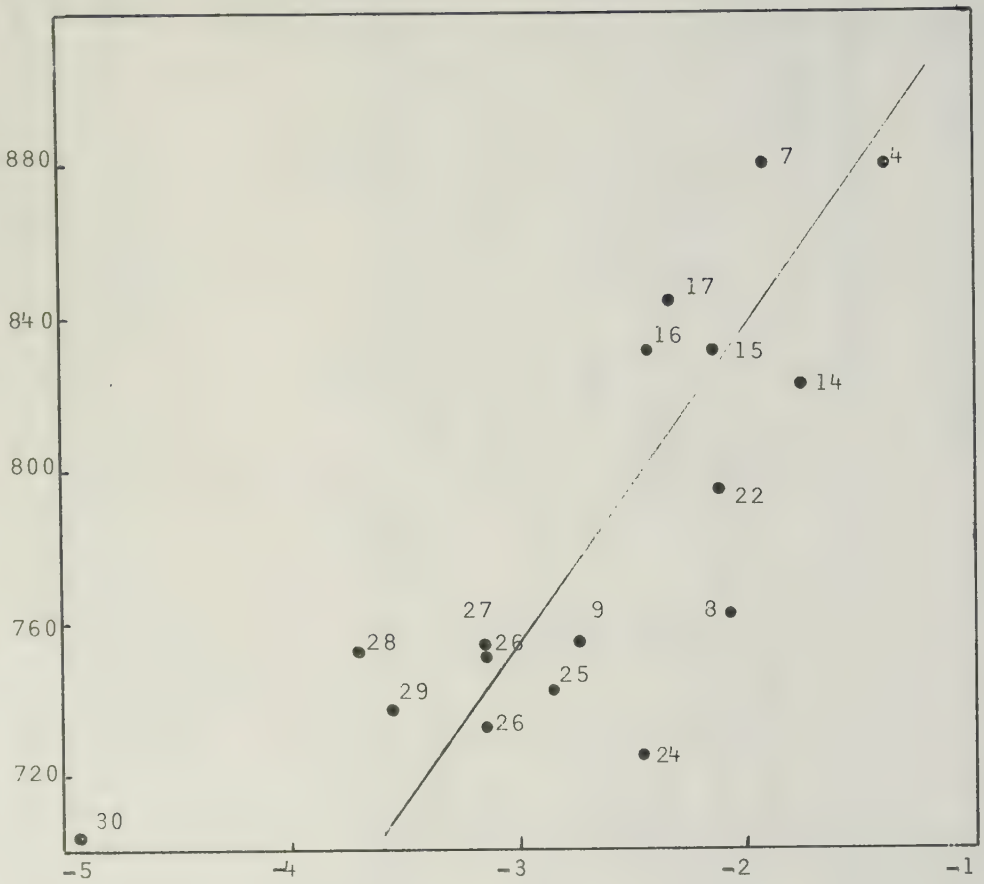
α- *Influence des effets stériques des substituants*

Nous avons porté (graphique 3) les fréquences d'absorption ν_s(COC) en fonction de la somme des constantes stériques E_s^c de R.W. TAFT des substituants liés à l'atome d'oxygène. Nous constatons que ν_s(COC) est plus sensible que ν_a(COC) aux effets stériques des substituants et diminue lorsque ces effets augmentent.

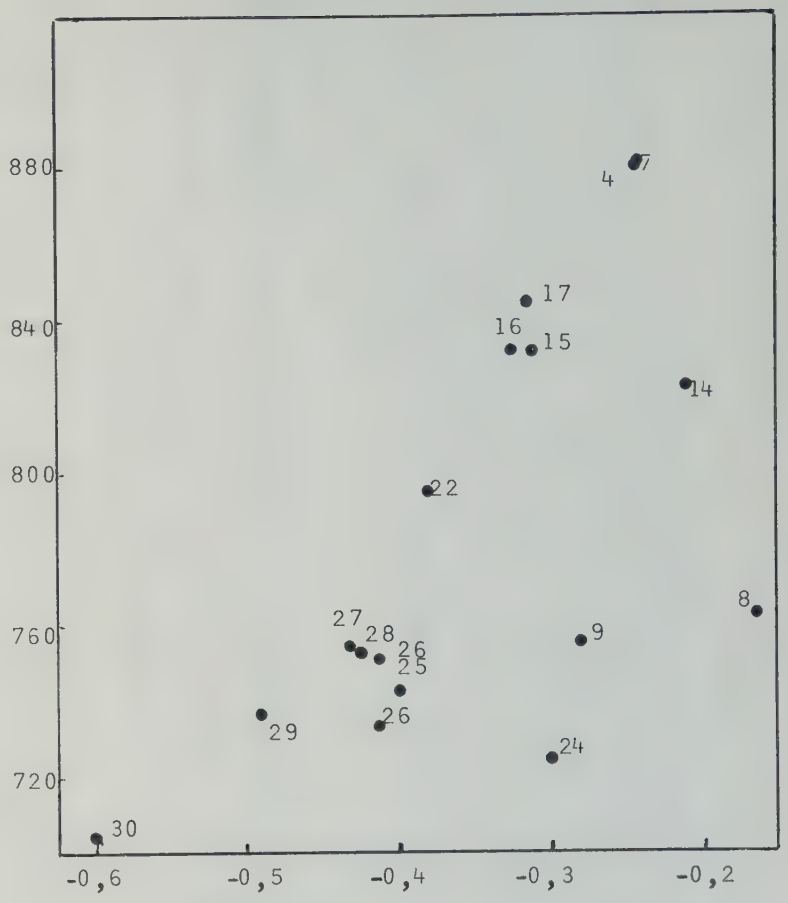
β- *Influence des effets électroniques des substituants*

Le graphique 4, où sont portées les valeurs de ν_s(COC) en fonction de la somme des constantes σ^* des groupements liés à l'oxygène, montre qu'il n'y a pas de relation univoque entre ν_s(COC) et les effets électroniques de ces groupements. On constate seuleument une diminution de ν_s(COC) lorsque $\Sigma\sigma^*$ décroît.

Il semble que les vibrations ν_s(COC) soient sensibles à d'autres facteurs, comme par exemple la valeur de l'angle COC. Les valeurs faibles de ν_s(COC) observées pour les composés 8 et 9, par rapport à celles des composés 4 et 7 pourraient s'interpréter par un accroissement de l'angle COC, lié à l'effet stérique important du groupement néopentylique. Il en est de même dans le cas du composé 30. Malheureusement, il n'est pas possible d'établir de corrélation entre les valeurs de ν_s(COC) et les angles (COC), les angles (COC) des éthers-oxydes à l'exception de celui de l'éther diméthylique



Graphique 3 - FREQUENCES DES VIBRATIONS ν_s(COC) EN FONCTION DE LA SOMME DES CONSTANTES E_s^c DE TAFT DES SUBSTITUANTS LIES A L'OXYGENE



Graphique 4 - FREQUENCES DES VIBRATIONS ν_s(COC) EN FONCTION DE LA SOMME DES CONSTANTES σ^* DE TAFT DES SUBSTITUANTS LIES A L'OXYGENE

(41 a) n'ayant jamais été déterminés (×).

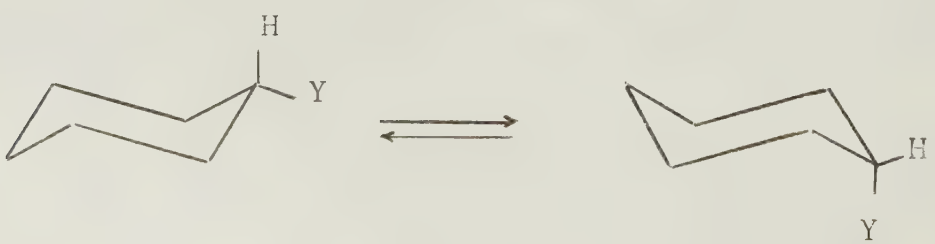
En résumé, ce travail montre qu'il est possible de prévoir les ordres de grandeur des fréquences ν_a(COC) et ν_s(COC) d'un éther-oxyde aliphatique. Nous avons montré que les valeurs de ces fréquences diminuent lorsque croît le degré de substitution des atomes de carbone en α de l'oxygène. ν_a(COC) semble varier linéairement en fonction des constantes de Taft qui représentent les effets électroniques des substituants liés à l'oxygène, ν_s(COC) parait plutôt sensible aux effets stériques.

B- CONTRIBUTION DES SPECTROGRAPHIES INFRAROUGE ET RAMAN A L'ANALYSE DES CONFORMATIONS DES COMPOSES CYCLOHEXANIQUES : ALKYLCYCLOHEXANOLS ET ALCOXYALKYLCYCLOHEXANES

Cette étude s'est avérée être très délicate car les spectres sont complexes d'une part parce qu'ils possèdent les bandes de vibration du cycle, d'autre part, par suite de l'équilibre conformationnel dû au cycle.

1- Généralités

Il est admis qu'à la température ordinaire, la conformation prédominante du cyclohexane correspond à la forme chaise, (la proportion de forme bateau étant vraisemblablement très faible) et qu'un dérivé monosubstitué peut exister sous deux conformations susceptibles de s'interconvertir très rapidement, l'une correspondant à une position équatoriale du substituant, l'autre à une position axiale.



(×) *Une détermination récente (41 b) de la valeur de l'angle COC de quelques éthers-oxydes montre que lorsqu'il n'y a pas d'encombrement stérique, cet angle est sensiblement le même que pour l'éther diméthylique soit de 111°43'. Sa valeur augmente pour l'éther ditertbutylique 30 et devient égale à 127°.*

La spectrographie infrarouge contribue à la détermination de la position (axiale ou équatoriale) d'un substituant Y. En effet, la vibration de valence $\nu(CY)$ se situe à une fréquence plus élevée lorsque le substituant est équatorial que lorsqu'il est axial *(25 b)*. Pour expliquer cette différence A.R.H. COLE *(43)* et J.E. PAGE *(44)* ont, les premiers, émis l'hypothèse qu'un mouvement de vibration, suivant une liaison équatoriale, provoque d'appréciables dilatations et contractions du cycle, alors que le mouvement de vibration suivant une liaison axiale, principalement perpendiculaire au plan du cycle, a un effet plus faible sur ce dernier. Les forces de rappel exercées sur la liaison C-Y doivent être plus importantes lorsque Y est équatorial plutôt qu'axial.

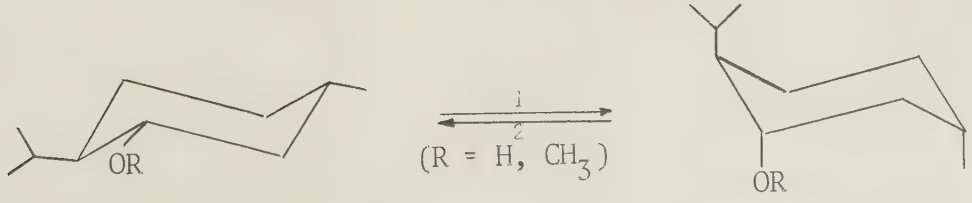
La spectrographie infrarouge apporte ainsi une aide précieuse à la résolution des problèmes de configuration et d'équilibre conformationnel des dérivés monosubstitués et polysubstitués du cyclohexane.

Nous l'utiliserons successivement pour l'étude des alkylcyclohexanols et des éthers-oxydes correspondants. Pour ces derniers, nous verrons quelle peut être la contribution de la spectrographie Raman.

Nous nous intéresserons principalement aux dérivés disubstitués du cyclohexane (substituants R et Σ) dont les conformations à l'équilibre sont les suivantes :

- Cis 1-2 disubstitué : Req Σax $\rightleftharpoons$ Rax Σeq
- Trans 1-2 disubstitué : Req Σeq $\rightleftharpoons$ Rax Σax
- Cis 1-3 disubstitué : Req Σeq $\rightleftharpoons$ Rax Σax
- Trans 1-3 disubstitué : Req Σax $\rightleftharpoons$ Rax Σeq
- Cis 1-4 disubstitué : Req Σax $\rightleftharpoons$ Rax Σeq
- Trans 1-4 disubstitué : Req Σeq $\rightleftharpoons$ Rax Σax

Nous étudierons également deux dérivés trisubstitués du cyclohexane dont les équilibres conformationnels sont déplacés dans le sens 2.



2- Attributions

a- Vibrations de valence ν(CO) des alkylcyclohexanols

Avant d'aborder l'étude des éthers-oxydes où l'atome d'oxygène est directement lié à un groupement cyclohexanique, il nous a semblé indispensable de connaître les fréquences d'absorption des vibrations de valence ν(CO)(×) des alkylcyclohexanols que nous avons synthétisés. Les cis et trans tertbutylcyclohexanols ont été étudiés du fait de l'encombrement stérique du groupe tertbutyle qui se place préférentiellement en position équatoriale ; dans le dérivé trans, l'hydroxyle occupe une position équatoriale et dans le dérivé cis une position axiale.

R.A. PICKERING *(45)* a pu ainsi déterminer les vibrations ν(CO) d'un hydroxyle équatorial ou axial ; pour une solution dans CS_2 : ν(CO)eq est à 1060 cm^{-1} et ν(CO)ax à 960 cm^{-1}. G. CHIURDOGLU *(46) (47)* et W. HUCKEL *(31) (48)* ont confirmé ces attributions et les ont étendues aux cis et trans méthylcyclohexanols. Plus récemment, M.C. DESCHAMPS *(49)*, par attribution des vibrations ν(CO), a pu déterminer l'équilibre conformationnel des alkyl-1 cyclohexanols. Afin de préciser, pour les alkylcyclohexanols, la position des bandes dues aux vibrations ν(CO) équatoriale et axiale, nous avons effectué les spectres de ces composés dans la région 1250-700 cm^{-1}, en solution dans le CS_2, puis dans un donneur de proton ($HCCl_3$ ou $HCBr_3$), lequel provoque un abaissement de la fréquence caractéristique du vibrateur ν(CO). Les attributions sont toutefois délicates, étant donné la grande complexité des spectres due au nombre important de vibrations fondamentales du cyclohexane.

D'après les intensités relatives des bandes correspondant aux vibrations ν(CO)eq et ν(CO)ax, et en supposant en première approximation que les coefficients d'absorption moléculaire relatifs à ces deux vibrations sont égaux, nous avons déterminé la conformation privilégiée du groupement OH sur le cycle.

(×) *Remarque : Dans la suite de cet exposé, nous noterons :*

ν(CO) ou ν(COC) équatoriale = ν(CO)eq ou ν(COC)eq

ν(CO) ou ν(COC) axiale = ν(CO)ax ou ν(COC)ax

Alkylcyclohexanols	ν(CO)eq dans CS_2, dans $HCCl_3$ ou $HCBr_3$	ν(CO)ax dans CS_2, dans $HCCl_3$ ou $HCBr_3$	Conformations du groupement OH
cyclohexanol	1064 TF 1058	961 F 958	eq ⩽ ax
méthyl-1 cyclohexanol		966 TF 964	ax
cis méthyl-2 cyclohexanol	1064 f 1054	974 TF 973	ax > eq
trans méthyl-2 cyclohexanol	1037 TF 1030		eq
cis méthyl-3 cyclohexanol	1044 TF 1042 1018 TF 1013		eq
trans méthyl-3 cyclohexanol	1034 f 1032	993 TF 990 944 TF 941	ax > eq
cis méthyl-4 cyclohexanol	1071 f 1063	985 TF 983	ax > eq
trans méthyl-4 cyclohexanol	1046 TF 1041		eq
cis tertbutyl-4 cyclohexanol		956 TF	ax
rans tertbutyl-4 cyclohexanol	1060 TF		eq
menthol	1044 TF 1039 1023 TF 1020		eq

Tableau 7 - VIBRATIONS DE VALENCE ν(CO) DES ALKYLCYCLOHEXANOLS

Les résultats expérimentaux et l'interprétation proposée pour la conformation du groupement OH sont donnés dans le taleau 7.

Ils sont pour la plupart en accord avec ceux des auteurs précédemment cités. Ils font ressortir l'extrême sensibilité de la vibration ν(CO) suivant la position du groupement hydroxyle sur le cycle. La bande de vibration ν(CO)eq se situe en général entre 1075 et 1015 cm^{-1} ; celle de vibration ν(CO)ax entre 1000 et 940 cm^{-1}. Notons que nous observons deux vibrations ν(CO)eq, pour le cis méthyl-3 cyclohexanol et le menthol, et deux vibrations ν(CO)ax pour le trans méthyl-3 cyclohexanol ; nous reviendrons par la suite sur ce résultat. Un tel dédoublement de la vibration ν(CO) a été également observé récemment dans le cas du trans décalol-2 (OH équatorial) et a été qualifié d'accidentel *(50)*.

b- Vibrations de valence ν(COC) d'alcoxyalkylcyclohexanes

Ces composés n'ont été que fort peu étudiés par spectrographie infrarouge. D.H.R. BARTON *(51)* et J.E. PAGE *(44)* indiquent que les fréquences des vibrations de valence ν_a(COC) axiale et équatoriale d'un composé comportant le groupement-$\overset{|}{C}OCH_3$ se trouvent respectivement à 1086-1096 cm^{-1} et 1100-1104 cm^{-1}. Seul W. HUCKEL *(31)* attribue la vibration de valence ν_a(COC) dans le cas de quelques éthers méthyliques du cyclohexanol et de ses dérivés substitués. La vibration de valence ν_s(COC) n'a jamais été attribuée dans de tels composés. Aussi, avons-nous été amenés pour chacun de nos composés à préciser par la méthode déjà indiquée, les attributions des vibrations de valence ν_a(COC) et ν_s(COC). Les spectres infrarouge et Raman de ces composés enregistrés de 1200 à 600 cm^{-1} sont très complexes.

Les fréquences rassemblées dans le tableau 8 ont été proposées pour ν_a(COC) et ν_s(COC) après une difficile discussion.

α- *Vibrations de valence ν_a(COC)*

Dans les méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes cis 50 et trans 51, par suite de l'encombrement stérique du groupement t.C_4H_9, le groupement OCH_3 occupe respectivement soit une position axiale, soit une position équatoriale ; sur les spectres nous observons une bande très intense à 1091 cm^{-1} pour 50 et 1102 cm^{-1} pour 51 s'abaissant par effet de solvant. Ces bandes sont attribuées

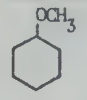
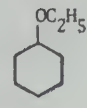
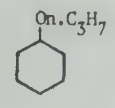
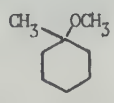
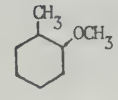
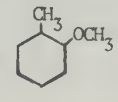
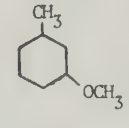
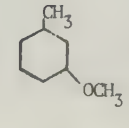
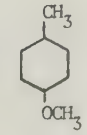
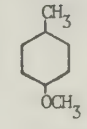
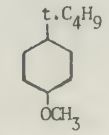
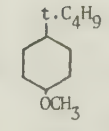
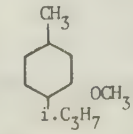
ETHERS-OXYDES	IR ν_a(COC) cm^{-1}				RAMAN ν_s(COC) cm^{-1}	CONFORMATION DES GROUPES ALCOXYLES
	ν_a(COC)eq		ν_a(COC)ax			
	dans CS_2	dans $HCCl_3$ ou $HCBr_3$	dans CS_2	dans $HCCl_3$ ou $HCBr_3$	Liquide pur	
39 	1103	1095	1091	1088	794	eq > ax
40 	1107	1100			798	eq
41 	1100	1086			797	eq
43 			1083	1074	697×	ax
44 cis 			1098	1095	772	ax
45 trans 	1101	1093			779	eq
46 cis 	1105 TF 1083 F	1102 TF 1080 TF			779 770	eq
47 trans 	1103	1092	1091	1082	767	ax > eq
48 cis 	1102		1090		780×	ax > eq
49 trans 	1104	1096			772	eq
50 cis 			1091	1085	756	ax
51 trans 	1102	1096			756	eq
52 	1109 TF 1096 F	1107 F 1091 TF			770	eq

Tableau 8 - FREQUENCES D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES DES VIBRATIONS ν(COC) D'ALCOXYALKYLCYCLOHEXANES.

respectivement à $\nu_a(COC)_{ax}$ et $\nu_a(COC)_{eq}$.

Le méthoxycyclohexane 39 présente deux bandes, l'une forte à 1103 cm^{-1} correspondant à $\nu_a(COC)_{eq}$, l'autre à 1091 cm^{-1} correspondant à $\nu_a(COC)_{ax}$. Pour l'éthoxycyclohexane 40, on n'observe plus qu'une seule bande à 1107 cm^{-1}. Dans le cas du n.propoxycyclohexane 41, on note la présence de deux bandes dans CS_2 à 1100 cm^{-1} (forte) et 1088 cm^{-1} et d'une seule bande, à 1086 cm^{-1} dans le bromoforme. Il semble que dans ces deux composés, 40 et 41, le substituant occupe la position équatoriale. Nous vérifions, comme cela est connu, que la proportion de substitution équatoriale augmente avec l'encombrement stérique du substituant.

Le méthoxy-1 méthyl-1 cyclohexane 43, présente une seule bande très intense à 1083 cm^{-1} dans CS_2 (même fréquence que l'éther $t.C_4H_9OCH_3$ 24) que nous avons attribuée à $\nu_a(COC)_{ax}$. A cette même vibration correspond l'unique absorption à 1098 cm^{-1} dans CS_2 pour l'éther 44 ; Nous n'avons pu mettre en évidence pour ce dérivé de vibration $\nu_a(COC)eq$; par contre, dans le cas du dérivé 45, le spectre infrarouge présente une seule bande à 1100 cm^{-1} que nous avons considérée comme étant due à $\nu_a(COC)_{eq}$.

Sur le spectre infrarouge du cis méthoxy-1 méthyl-4 cyclohexane 48, on relève deux bandes sensibles à l'effet de solvant et attribuables, celle de plus haute fréquence à $\nu_a(COC)_{eq}$, l'autre très intense, à $\nu_a(COC)_{ax}$; l'isomère trans 49 a une seule bande à 1100 cm^{-1} attribuable à $\nu_a(COC)_{eq}$.

D'une façon générale, nous voyons que les valeurs des fréquences de vibrations $\nu_a(COC)_{eq}$ et $\nu_a(COC)_{ax}$ sont séparées par un écart de 5 à 15 cm^{-1} bien plus faible que l'écart entre les vibrations $\nu(CO)_{eq}$ et $\nu(CC)_{ax}$ des alkylcyclohexanols correspondants.

Un cas particulièrement intéressant est celui du spectre des éthers 46, 47, et 52 (les spectres des éthers 46 et 47 ont été publiés par W. HUCKEL *(52)* sans interprétation). En effet, le spectre du cis méthoxy-1 méthyl-3 cyclohexane 46, tout comme celui de l'éther méthylique du menthol 52, présente deux bandes se déplaçant par effet de solvant avec balancement d'intensité. Ainsi, en solution dans CS_2, le composé 46 (figure 10) présente deux bandes, la plus forte à 1105 cm^{-1}, l'autre à 1083 cm^{-1} ; en solution dans $HCCl_3$, deux absorptions sont observées à 1102 et 1080 cm^{-1}, cette dernière étant alors la plus intense. On observe un balancement analogue dans le cas du spec-

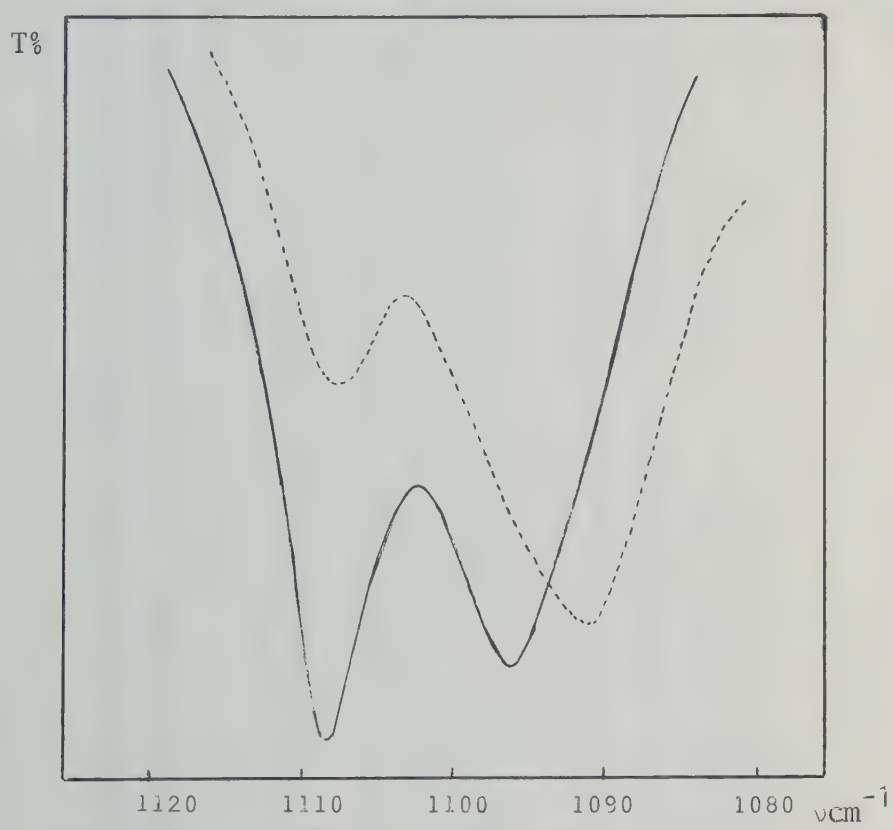


Figure 9 - SPECTRE DE L'ETHER METHYLIQUE DU MENTHOL 52 SOUS EPAISSEUR DE 0,06 mm
concentration 0,33 mole.l^{-1}

_____ en solution dans CS_2
------- en solution dans $HCCl_3$

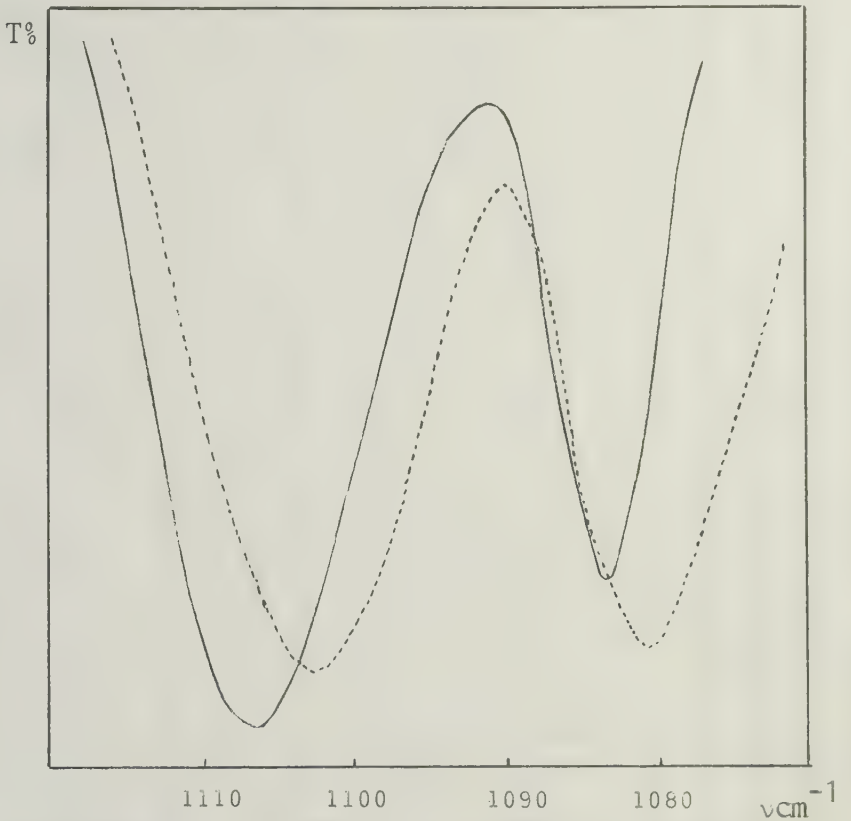


Figure 10 - SPECTRE DU CIS METHOXY-1 METHYL-3 CYCLOHEXANE 46 SOUS EPAISSEUR DE 0,06 mm
concentration 0,795 mole.l^{-1}

_____ en solution dans CS_2
------- en solution dans $HCCl_3$

tre de l'éther méthylique du menthol 52 (figure 9) ; dans ce dernier cas cependant, en solution dans le chloroforme la bande de plus haute fréquence n'est que faiblement déplacée. Dans ces deux dérivés, la bande de plus basse fréquence ne peut être attribuée à ν_a(COC)ax, les spectres RMN de ces composés étant en faveur du substituant OCH_3 en position équatoriale (page 21).

Un problème analogue se pose pour le cis méthyl-3 cyclohexanol et le menthol où nous avons effectivement observé dans chaque cas, deux bandes attribuées à des vibrations ν(CO) ; W. HUCKEL et J. KURZ *(31)* ont pour expliquer ce phénomène émis l'hypothèse d'une isomérie de rotation, tandis que G.CHIURDOGLU *(47)* a pensé plutôt à l'existence d'une résonance de Fermi *(53)* (résonance entre deux niveaux de vibration de même symétrie et sensiblement de même énergie) ; ces deux hypothèses pourraient être reprises dans le cas des éthers-oxydes.

Afin de vérifier la possibilité d'une isomérie dûe à la rotation du groupement OCH_3 autour de la liaison C-O, nous avons tenté d'effectuer les spectres des éthers-oxydes à l'état de cristal ; malgré plusieurs tentatives, il ne nous a été possible d'effectuer des spectres qu'à l'état vitreux ou amorphe. Cependant, une telle hypothèse semble devoir être écartée, car on comprendrait mal pourquoi une telle isomérie ne serait pas également observée pour d'autres composés et en particulier dans le cas du trans méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexane 45. Par contre, les modifications des spectres par effet de solvant seraient en faveur de l'hypothèse d'une résonance de Fermi. Pour les composés 46 et 52, les couples de bandes observés peuvent être interprétés par une résonance entre ν_a(COC)eq et une autre vibration de la molécule.

Dans le cas du trans méthoxy-1 méthyl-3 cyclohexane 47, nous avons relevé la présence dans CS_2 de deux bandes se déplaçant par effet de solvant l'une à 1103 cm^{-1} attribuée à ν_a(COC)eq, l'autre plus intense à 1091 cm^{-1} affectée à ν_a(COC)ax. Alors que nous avions observé pour le trans méthyl-3 cyclohexanol deux bandes correspondant à des vibrations ν(CO)ax, il ne semble pas possible dans le cas de l'éther 47 de distinguer deux bandes dues à ν_a(COC)ax.

En résumé, nous voyons (tableau 8) qu'en général, un écart de 10 à 15 cm^{-1} sépare les deux vibrations de valence ν_a(COC)eq et ν_a(COC)ax, ce qui nous permet d'en déduire la conformation priviligiée du substituant alcoxyle sur le cycle. Pour un composé donné, l'apparition de deux bandes fortes dans la région des vibra-

tions de valence ν_a(COC), ne doit pas systématiquement être reliée à l'existence d'un équilibre conformationnel comme le montrent les deux exemples précédents.

β- *Vibrations de valence ν_s(COC)*

Cette vibration n'a jamais été attribuée pour de tels composés. Nous avons cherché à savoir si elle donnait lieu à une bande dont la position pouvait dépendre de la nature axiale ou équatoriale du substituant sur le cycle.

Pour l'identifier, nous savions, d'après l'étude précédente, qu'elle se traduirait par l'apparition d'une bande intense et polarisée sur les spectres Raman, située entre 900 et 700 cm^{-1} ; mais dans cette région, on attend également pour ces composés, les bandes de vibration du squelette cyclohexanique telles que ν_1, ν_3, ν_4 et ν_7 *(54)*. Effectivement, les spectres Raman de nos composés présentent dans la région 800-750 cm^{-1} une bande très intense et polarisée, en général la plus intense du spectre ; puisqu'on ne la retrouve pas dans les spectres Raman du cyclohexane *(55)* ou du chlorocyclohexane *(56)*, cette bande n'est pas propre au cycle. Nous l'avons donc attribuée à ν_s(COC).

D'après les spectres des cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexane 50 et 51, il ne semble pas qu'on puisse distinguer ν_s(COC)eq de ν_s(COC)ax ; pour ces deux composés, on observe en effet une bande Raman à 756 cm^{-1} forte et polarisée, moins intense cependant pour l'isomère cis que pour l'isomère trans. Cette vibration ν_s(COC) ne semble pas être pure dans ces deux composés, mais couplée avec une vibration du cycle à 569 cm^{-1}, pour l'isomère trans et 665 cm^{-1}, pour l'isomère cis ; l'intensité de cette bande à 665 cm^{-1}, la plus intense du spectre, serait peut être, liée à un très fort couplage. Les alcoxycyclohexanes 39 et 40, 41 semblent également présenter une seule vibration de valence ν_s(COC).

Les méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexanes 44 et 45 ont une seule bande forte et polarisée ; on attribue la bande 772 cm^{-1} pour le cis 44 à ν_s(COC)ax et 779 cm^{-1} pour le trans 45 à ν_s(COC)eq.

Le spectre du composé 46 présente deux bandes polarisées, l'une très forte à 779 cm^{-1} attribuée à ν_s(COC), l'autre faible à 770 cm^{-1}.

Par contre, le spectre de l'éther 52 a une seule bande forte et polarisée attribuée à ν_s(COC)eq, ce qui tend à confirmer l'hypothèse que no avons faite au sujet du dédoublement de la vibration ν_a(COC) (voir page 52). De même, le composé 47 a une bande à 767 cm^{-1} correspondant à ν_s(COC)ax + eq.

De façon générale, il semble donc que l'on ne puisse que très difficilement différencier les vibrations ν_s(COC)eq et ν_s(COC)ax qui souvent sont confondues. L'abaissement de la fréquence de ν_s(COC) que l'on observe, par exemple, en passant du composé 39 aux composés 50 ou 51 semble dû à l'accroissement de la masse des substituants liés à l'oxygène.

Nous avons relevé dans les spectres des éthers 39, 44, 47 et 50 la présence d'une bande très polarisée respectivement à 648, 652, 677 et 632 cm^{-1} qui correspondrait à la vibration ν_4, que G.N. ZHIZHIN *(57)* a également mis en évidence dans les dialkyl-1,4 cyclohexanes, et qui semble être caractéristique d'une substitution axiale.

Enfin, nous observons dans chacun des spectres infrarouges de ces composés une faible absorption correspondant à la fréquence Raman attribué à la vibration ν_s(COC). Ce résultat nous permet de caractériser ν_s(COC) dans des composés où nous n'avons pas effectué le spectre Raman, c'est-à-dire pour les composés 43 et 48 où nous pensons pouvoir attribuer à ν_s(COC) respectivement les bandes à 697 et 780 cm^{-1}.

γ- *Conclusion*

Ce travail montre que lorsque des groupements alcoxyles et principalement méthoxyles sont fixés sur un cycle cyclohexanique, la position de la bande due à ν_a(COC) peut être utilisée à l'identification de la configuration et de la conformation : la fréquence ν_a(COC)eq étant légèrement plus élevée que la fréquence ν_a(COC)ax. Mais, nous avons montré qu'il convient d'êt prudent et, en particulier, que la multiplicité de bandes dans la région des vibrations ν_a(COC) n'est pas nécessairement due à un équilibre conformationnel

Par contre, la position de la bande Raman correspondant à la vibration ν_s(COC) qui se situe entre 800 et 700 cm^{-1}, semble n'apporter que f peu de renseignements sur la conformation : nous n'avons pu différencier ν_s(C de ν_s(COC)ax.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les fréquences sont données en cm^{-1}.

TF : très forte
F : forte
m : moyenne
f : faible
tf : très faible
P : polarisée
e : épaule

4 n.$C_4H_9On.C_3H_7$		7 i.$C_4H_9On.C_3H_7$		8 t.$C_4H_9CH_2OCH_3$		9 t.$C_4H_9CH_2On.C_3H_7$		14 s.$C_4H_9OCH_3$		15 s.$C_4H_9OC_2H_5$		16 s.$C_4H_9On.C_2H_5$		17 n.$C_4H_9Oi.C_3H_7$	18 i.$C_4H_9Oi.C_3H_7$		20 $(C_2H_5)_2CHOCH_3$	22 i.$C_3H_7Oi.C_3H_7$		23 s.$C_4H_9On.C_4H_9$	
IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	IR	RAMAN	IR	IR	RAMAN	IR
						1268														
		1253 f				1251 tf										1251 tf				
			1246 m			1245f						1244 f								
				1228 f										1228 m		1227 tf				
						1220 m	1222 m													
				1214 m	1212 f		1212 m													
								1202 m	1204 f											
				1192 m													1199 m			
		1181 m	1181 m													1183 m	1187 m	1186 m		1188 m
								1170 F	1171	1176 m		1175 m		1174 F		1174 m				
						1168 f										1166 F	1161 F	1167 F		1164 m
		1159 m						1154 m						1154 TF				1158 F	1156 m	
	1151 m (P)					1153 m	1152 tf													
			1145 m (P)									1148 F				1149 F	1147 m			
							1136 f (P)	1138 m	1138 tf	1140 m		1140 F		1125 TF						
			1122 m	1120 TF												1126 F	1133 m			
1117 TF	1110 m	1115 TF			1118 f	1117 TF	1115 f	1118 m		1115 F				1113 TF				1131 m		1129 m
						1110 TF												1119 m		1115 m
1097 F		1101 F		1096 m				1103 F	1109 f	1107 TF		1109 TF	1108 m	1089 TF						
		1083 F				1082 m		1088 TF	1089 m (P)			1083 TF	1087 f	1084 TF			1086 tf	1109 TF		1100 F
1068 tf	1069 f			1071 m						1078 F				1064 f		1079 TF		1093 TF		
										1066 e										
1049 tf		1050 m				1055 m	1057 m (P)											1054 f		
			1043 m	1041 m			1051 m (P)	1046 f								1041 F	1045 tf			1046 TF
	1037 m (P)				1037 f								1037 m (P)	1035 F						
1032 m		1029 m	1029 f				1030 f					1033 m						1029 m		
						1026 m				1025 tf	1025 m									
								1022 f	1023 m (P)				1021 f	1014 f						
1013 tf						1018 f						1018 m						1014 tf	1013 TF	1010 m
												1009 m		990 m				1006 tf		1006 m
991 m		993 f	992 f (P)				990 tf	999 tf			990 m	1001 e					993 f (P)			
981 f	981 f (P)					987 tf		984 tf	980 m	989 m			980 m	972 f						
					973 m (P)			971 tf				977 tf								
		964 m	965 m	961 m			959 m	960 m	964 m	965 f		961 m	964 m			964 f	966 m	965 tf		961 m
						956 m										953 f		952 tf		
956 m	957 m													935 m						
948 m	951 m	946 m	948 m							938 f	940 m			924 m		935 m	932 m	928 m		937 m
					956 m	936 tf	937 m									926 m		920 F		
					922 m	924 tf	925 F									910 m	912 m	911 f		
914 f		917 f	915 f											895 tf					934 m	
	901 m (P)		902 f (P)																903 m 906 F (P)	
894 f						890 tf	898 m					894 m	893 F							
	880 TF (P)		881 TF (P)				879 F (P)	880 m	880 m			880 m	881 F (P)							873 m
876 tf		879 tf		871 m										858 f				860 m		
										862 m	864 m									
			857 f (P)				857 f										844 TF (P)			
845 f																843 f			845 tf 848 m	
	842 m (P)													823 f				834 f		
	836 m (P)																829 m (P)			830 m
			828 TF (P)					823 f	822 TF (P)	828,f	831 F (P)	829 f	831 F (P)	808 m		814 f	819 m (P)			
	814 f (P)	810 tf	819 m (P)							814 tf							804 m (P)			
			801 (P)										800 tf			797 f			794 m 795 TF (P)	
									799 f (P)					787 tf						
													783 tf				777 f			775 f
	764 f (P)		765 tf		762 TF (P)		769 m (P)		770 f (P)		776 f (P)	779 tf						772 f		
755 tf		755 tf				755 TF	755 TF (P)		754 m (P)		765 f (P)						754 tf	756 f		
735 tf	735 tf											750 tf	748 tf	735 m						
																	725 tf			
					520 F (P)															

24 $t.C_4H_9OCH_3$		25 $t.C_4H_9OC_2H_5$		26 $t.C_4H_9On.C_3H_7$		27 $t.C_4H_9On.C_4H_9$		28 $t.C_4H_9OI.C_4H_9$		29 $t.C_4H_9Oi.C_3H_7$		30 $t.C_4H_9Ot.C_4H_9$	
IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN
						1246 m		1249 m	1255 m	1253 m	1254	1255 m	1261 f
1233 m	1234 m	1228 m		1228		1229 m		1234 m	1237 f	1231 m	1233 f		
												1225 m	
									1201 f				1218 m
1200 F	1203 f	1198 TF		1198 TF		1195 TF		1198 TF		1200 TF	1203 f		1211 m
1175 m	1177 m							1175 m	1179 f	1181 F	1175 f (P)		
									1164 tf (P)			1178 TF	
1155 m	1156 tf	1155 f											
1145 m									1134 f				
					1123 f (P)								
		1114 F		1111 m		1120 m		1122 tf		1126 F	1128 f		
										1114 TF	1116 f		
1083 TF	1087 m (P)			1082 TF	1085 f	1086 F		1080 TF	1085 tf				
		1072 TF	1075 m			1079 TF							
						1065 e							
								1043 m					
				1034 tf	1035 f	1037 m						1031 F	1032 f
				1019 m		1021 m		1023 m	1021 f	1028 m	1028 tf		1025 f
											1020 tf		
1021 m	1020 m			1005 F		1009 f				1007 TF	1011 tf		
		1019 m	1021 f										
						985 m						993 TF	995 tf
						980 e		964 f	967 m				
									956 tf	947 tf			
		954 F	952 tf										
											926 m		
								922 tf			915 m		
	914 m	912 f	912 m		907 m	912 m	911 F		917 m	912 f	902 m	904 m	906 TF (P)
	907 m			900 f		902 m			906 m				
					883 F (P)								
				877 m				883 m	887 m	884 m	883 F (P)		
						866 m	867 tf						
852 m	852 F												
		846 m	847 F			839 f	842 m (P)					840 m	842 TF (P)
						830 f		829 tf	830 TF (P)	824 m	823 m		
					783 m (P)		817 (P)		806 m (P)				
											795 tf (P)		
								785 tf					
					751 F (P)	753 tf	754 F (P)	752 f	752 TF (P)				
		741 m	742 TF (P)			748 tf							
					733 F (P)		729 m (P)						749 f (P)
726 f	725 TF (P)			729 f		734 tf				738 m	737 TF (P)		
						722 tf						700 m	704 TF (P)
	510 F (P)										521 F (P)		568 F (P)

CH_3-1 $C_6H_{10}OH$	CIS CH_3-2 $C_6H_{10}OH$	TRANS CH_3-2 $C_6H_{10}OH$	CIS CH_3-3 $C_6H_{10}OH$	TRANS CH_3-3 $C_6H_{10}OH$	CIS CH_3-4 $C_6H_{10}OH$	TRANS CH_3-4 $C_6H_{10}OH$	CIS t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OH$	TRANS t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OH$	MENTHOL
							1268 m		
1259 F	1266 f	1250 f	1259 f	1268 m	1254 m	1248 f	1248 m	1259 m	1262 m
	1247 f			1244 m					
		1239 m	1235 f		1235 m	1233 m	1227 m	1235 m	1221 m
		1211 m			1223 f			1223 m	
1207 f	1208 m		1208 f	1204 tf		1213 f			
								1197 e	
							1180 m	1183 m	
1171 F							1172 e		1177 m
		1156 f	1161 f		1162 tf				1155 tf
	1144 m	1147 m	1145 f			1158 tf			
1145 F			1134 e	1139 F	1140 F	1143 f	1142 f		
				1121 e				1130 f	1138 f
1123 F	1128 m				1124 m		1124 f		
							1113 m	1107 f	
1111 F					1100 f		1109 e		1103 F
1104 m	1083 m	1085 m	1098 F	1088 f	1088 f	1090 F			1094 F
1091 m				1075 m	1071 F		1073 f		1077 F
1074 f	1076 m								
	1064 m	1065 F	1069 f	1057 m				1060 TF	1056 f
	1057 m								
1043 F		1045 e	1044 TF	1047 m	1043 F	1046 TF			1044 TF
							1038 m		
		1037 TF		1034 m	1031 TF		1028 F	1035 m	
	1028 f	1029 e						1022 f	1023 TF
1012 m	1014 m		1018 TF	1003 e		1008 m	1008 TF	1010 m	
989 m	990 F	984 m	994 tf	993 TF					992 F
974 e	974 TF	973 m			985 TF			982 m	
			977 tf						976 m
									966 f
966 TF	966 e		969 f	964 f	968 m	963 m	956 TF	960 m	
					960 m				
	943 F	943 m	938 m	944 TF	953 m	949 m	929 m	930 m	
924 e	930 e	928 F			926 TF	922 f	927 m	922 m	919 F
907 TF							916 m	898 F	
	904 f	904 m	902 f	899 tf			903 F		
	888 m	888 tf				886 m			
888 f			878 m	870 f	878 e				875 m
					873 m				
876 f		864 m						866 m	
	858 m		855 f	855 m				859 e	
851 m	854 e			851 e					844 F
	844 m	842 m				839 f			
			838 m		822 m		826 m		
833 m		829 m					813 tf		
	807 m			813 m				798 m	
					792 e			786 f	
		805 tf			786 m	785 tf			
			775 tf		763 f	769 tf			
				761 f			760 tf	755 m	766 f
764 f		770 m							
	755 f	758 tf							
717 m									

Tableau 11 - FREQUENCES IR DES ALKYLCYCLOHEXANOLS (SOLUTION DANS CS_2)

39		40		41		43	44 CIS		45 TRANS		46 CIS		47 TRANS		48 CIS	49 TRANS		50 CIS		51 TRANS		52 ETHER METHYLIQUE DU MENTHOL	
$C_6H_{11}OCH_3$		$C_6H_{11}OC_2H_5$		$C_6H_{11}On.C_3H_7$		CH_3-1 $C_6H_{10}OCH_3$	CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$		CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$		CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$		CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$		CH_3-4 $C_6H_{10}OCH_3$	CH_3-4 $C_6H_{10}OCH_3$		t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$		t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$			
IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN
	1260 m												1254 f		1264 f		1250 m	1244 f		1263 f		1269 f	
1253 f	1255 e	1258 f		1257 m		1259 f			1253 f		1267 f		1248 m		1239 m	1235 f		1235 m		1252 e		1239 f	
1244 f		1247 tf		1246 m		1247 f	1244 f		1248 f									1225 f		1236 f			
							1214 m		1213 f		1211 f	1217 m								1227 f			
1202 m	1204 f	1190 f	1193 m	1189 f			1194 m		1192 F		1196 m	1199 f		1218 m									
1195 f						1190 f							1217 tf		1206 f								
1179 m	1182 f	1172 m											1211 tf	1195 f	1200 m	1198 m	1200 f	1200 F		1208 f			
		1163 m	1153 m (P)	1159 m	1152 m (P)	1166 m	1153 m		1154 F	1154 m (P)	1160 m	1164 m	1192 m		1193 F					1196 F		1195 m	
1151 m	1148 m (P)	1135 m		1147 m		1147 f	1145 m					1156 m (P)			1180 f			1178 m		1183 F		1175 m	1177 m (P)
1147 m				1138 m			1133 m									1166 m	1168 m						
1123 f	1126 tf					1128 m							1152 m	1154 m	1153 F	1150 m	1152 m (P)	1155 m		1152 f		1115	
		1113 F	1115 f	1111 F		1126 m							1132 m	1134 m	1130 f					1140 F	1142 f	1148 e	1147 m (P)
1103 TF	1106 tf	1107 TF	1105 tf	1100 TF	1100 tf		1098 TF		1101 TF	1099 m	1105 TF	1110 f								1114 m	1116 m (P)	1109 TF	1108 f
1091 F	1092 tf					1090 m	1084 e			1087 m	1083 TF	1086 m	1103 F	1106 m	1102 F	1104 TF	1105 tf	1109 F		1102 TF		1096 TF	1094 f (P)
1074 m	1074 f	1081 F	1076 f	1088 F		1083 TF							1091 TF	1092 m (P)	1090 TF	1086 e	1086 m	1091 TF					
				1074 m	1075 f	1070 m	1078 m		1077 f	1066 m								1075 e	1074 f			1075 m	1075 m (P)
	1050 m	1046 f	1051 f	1059 f										1060 m			1061 f					1056 f	1055 m
1033 f	1030 e			1049 f	1049 m	1034 tf			1047 f	1048 m	1040 f	1043 F	1033 tf	1038 m	1030 f			1037 e	1038 F	1060 f	1061 tf	1038 tf	1039 m
				1034 f				1032 m							1024 f	1024 m	1025 F (P)	1030 m		1039 f			
1022 m	1024 F	1023 m	1026 F	1023 m	1026 F										1000 tf	1010 m		1004 f		1027 m	1029 F		
				1011 m												983 m	985 f			1006 tf		1004 m	1002 m (P)
		976 m	977 f (P)	997 m	997 tf		989 f	989 m	990 m				977 m	980 m								984 f	984 m (P)
									985 m	987 F	984 m	986 m	967 m	972 m	969 TF	964 f	967 f			965 m		967 m	967 m
						973 f	977 f		971 f													961 m	
		959 f	960 tf				965 f	970 m			969 m	976 F								948 m	947 m	944 tf	953 m
		951 tf		949 m		958 f			953 tf						936 f								
935 m	934 e			939 m	937 tf				935 tf				922 m	925 m (P)	928 m	930 m		932 e		927 m	926 m	925 tf	920 f
929 m	922 m	927 f				923 f	923 m	925 m (P)			923 m	926 f				923 m	926 f	929 m	927 F	920 m		912 m	911 f (P)
			917 tf		920 tf				918 m	919 f					896 F			909 e	908 f				
	895 tf		909 tf			892 f	903 f	890 tf	905 m		903 f	906 tf				887 f	889 f	904 m		900 m		876 tf	877 m (P)
892 m	888 tf	896 m	892 f (P)										874 f		877 f	880 e							
885 m		886 m	882 f (P)	886 m	881 m (P)	878 m	887 m		878 f		878 f	882 m (P)	851 f	852 m (P)						868 m	870 f (P)	841 m	840 m (P)
		880 m							871 f	870 m (P)					828 m	843 f	844 f						
869 tf		861 f		860 f														835 f	837 F (P)				
842 f	843 F (P)	840 m	842 m (P)	842 m	844 m (P)	864 m	853 m	859 e			853 f	856 m (P)	804 m	805 F (P)				818 f	819 m				
		833 f				848 m	846 f	847 F (P)	838 m		834 m	836 tf								801 f	801 m		807 m (P)
823 f	824 m (P)	823 f	824 f						826 f	830 F (P)	818 f				780 tf					785 tf	787 tf		
												804 tf	766 f	767 TF (P)		771 tf	772 TF (P)						
		800 tf	802 e (P)	801 tf		813 m																769 tf	770 TF (P)
796 f	794 TF (P)	794 tf	798 TF (P)	794 f	797 TF (P)		799 f	802 m										755 tf	756 F (P)	754 f	756 TF (P)		
792 f		785 tf		784 tf					776 f	779 TF (P)	776 tf	779 TF (P)			677 f		490		665 F (P)		569 (P)	560	
785 f					771 tf		770 tf	772 TF (P)				770 f (P)			652 tf		478 (P)		531 m (P)		504		
	749 f														622 tf		449				497 (P)		
			654 tf																				
	648 m (P)					697 f		632 m (P)															

Tableau 12 - FREQUENCES IR ET RAMAN D'ALCOXYALKYLCYCLOHEXANES

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE LA BASICITE DES ETHERS-OXYDES

Avant d'aborder l'étude de la réactivité des éthers-oxydes et dans le but d'expliquer et éventuellement de justifier le comportement chimique de ces composés lors des réactions qui conduisent à la rupture de la liaison carbone-oxygène, il nous a paru nécessaire de connaitre leurs basicités. Nous n'avons pas trouvé d'étude d'ensemble de la basicité des éthers-oxydes, et d'autre part les résultats, pour la plupart relatifs à des composés facilement accessibles ou fréquemment utilisés comme solvants, ne paraissent pas très cohérents, comme en témoigne une étude bibliographique *(58)*.

CHAPITRE I

METHODE D'ETUDE DE LA BASICITE

- RAPPELS DE TRAVAUX ANTERIEURS

Plusieurs méthodes *(59)* ont été proposées afin d'évaluer l'influence de la nature des substituants liés à l'oxygène sur la basicité de cet atome. En opposant un éther-oxyde, base de Lewis, à un donneur de proton ou acide de Lewis, on provoque une perturbation dans les propriétés de cet acide. En mesurant la variation de l'une de ces propriétés, il est possible ainsi d'être renseigné sur la nature de la liaison entre ce donneur de proton et l'éther-oxyde, et d'en déduire, en particulier, une échelle de basicité des éthers-oxydes. Un certain nombre de déterminations ont été réalisées par mesure :

- de la solubilité de l'acide chlorydrique dans les éthers-oxydes *(60)*
- de la constante de Henry des systèmes éther-oxyde - acide chlorhydrique *(61)*
- de la chaleur de mélange d'un éther-oxyde avec un accepteur d'électrons *(62 a)* ; les systèmes binaires chloroforme-éthers aliphatiques ont notamment fait l'objet d'une étude récente *(62 b)*
- du pK_a des acides conjugués des éthers-oxydes *(63)*

Les résultats de ces divers travaux ne sont pas toujours concordants et sont obtenus dans des conditions très particulières souvent très éloi-

gnées des conditions de la chimie organique et sont souvent, par conséquent, d
ficilement utilisables.

Les méthodes spectrographiques sont fréquemment utilisées parc
qu'elles n'apportent aucune perturbation dans le milieu étudié.

La basicité d'un éther-oxyde peut, en particulier, être évalué
par mesure en résonance magnétique nucléaire *(64)* de la variation du déplaceme
chimique du proton du chloroforme, lorsque celui-ci est infiniment dilué dans
ce solvant, c'est-à-dire par mesure de la grandeur $\Delta\delta_\infty = \delta CHCl_3$ pur - $\delta CHCl_3$ e
solution. Deux facteurs justifient le déplacement chimique observé : la com-
plexation par le solvant provoque une variation du déplacement δ vers les cham
faibles, la dilution entraine la rupture de l'association du chloroforme et a
donc un effet inverse sur δ. Cependant, cette méthode présente quelques incon-
vénients, comme l'a récemment souligné C. AGAMI *(65)*, d'une part parce que l'h
drogène du chloroforme subit une certaine gêne stérique de la part des atomes
de chlore ce qui entraîne des inexactitudes pour des solvants eux-mêmes encom-
brés sur leur site basique, d'autre part parce qu'il intervient également une
faible interaction (O-Cl) *(66)*. Il faut aussi signaler qu'il n'est pas possibl
d'évaluer la basicité d'éthers-oxydes présentant des cycles aromatiques, car i
se produit des effets spécifiques de déblindage qui faussent complètement les
résultats.

La spectrographie infrarouge est très souvent utilisée (*(67)*
(77)) pour déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la f
mation de liaison hydrogène ; l'étude des perturbations des spectres d'absorpt
infrarouge d'un donneur de proton en solution dans un solvant par la formation
de liaison hydrogène permet la détermination qualitative de la basicité de ce
solvant ainsi que l'étude quantitative de cette association.

C'est cette dernière méthode que nous avons employée.

II- EXPOSE DE LA METHODE UTILISEE

1- Etude du déplacement de la bande d'absorption infrarouge ν(OH) d
l'orthocrésol

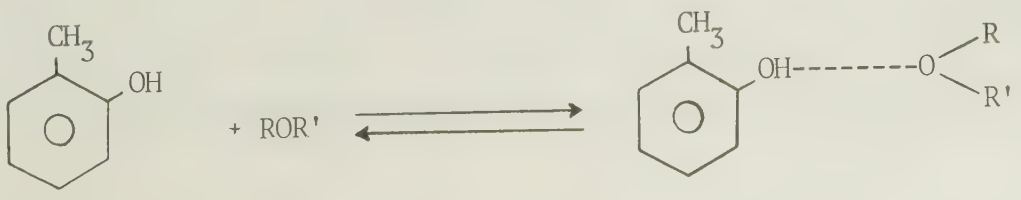
Le spectre d'absorption infrarouge de l'orthocrésol en solutio

diluée dans le tétrachlorure de carbone présente dans la région des vibrations de valence ν(OH), une seule bande due au vibrateur OH libre. Si l'on introduit dans cette solution un composé A, accepteur de proton, l'intensité de cette bande diminue et il apparait une seconde bande de plus basse fréquence due à la vibration de cet oscillateur engagé dans la liaison hydrogène. R. M. BADGER et S. H. BAUER *(78)* ont observé que le déplacement Δν de la bande d'absorption infrarouge du groupement OH d'un donneur de proton, par association avec un accepteur de proton, est une fonction linéaire de l'énergie de la liaison hydrogène ainsi formée. Plusieurs relations ont même été proposées, reliant l'abaissement de fréquence, soit à l'énergie de la liaison hydrogène *(79)*, soit à la longueur de la liaison hydrogène *(80)*. M. D. JOESTEN et R. S. DRAGO *(81 a)* ont montré que Δν était proportionnel à la variation d'enthalpie ΔH qui accompagne la formation de la liaison hydrogène, donc à la basicité de l'accepteur de proton. En fait, cette relation n'est pas générale, mais cependant valable, lorsqu'on compare entre elles les associations formées entre accepteurs de proton homologues et un donneur de proton particulier *(74) (82) (83)*. Plus récemment K.F. PURCELL et R. S. DRAGO *(81 b)* ont proposé une relation du type $\Delta H = a\Delta\nu + b$ (a et b sont des constantes) qui permet de comparer des bases appartenant à des familles différentes.

Nous avons utilisé les abaissements de fréquence Δν de la bande ν(OH) de l'orthocrésol provoqués par l'association avec les éthers-oxydes envisagés pour mesurer ces déplacements de fréquence , calculer les constantes d'association des complexes de type 1-1 et en déduire un classement suivant la basicité (exemple figure 11).

2- Détermination des constantes d'équilibre

La formation du complexe C de type 1-1 de l'orthocrésol D donneur de proton et de l'éther-oxyde A accepteur de proton, dissous dans le tétrachlorure de carbone (×), peut être représentée suivant :



D A C

(×)

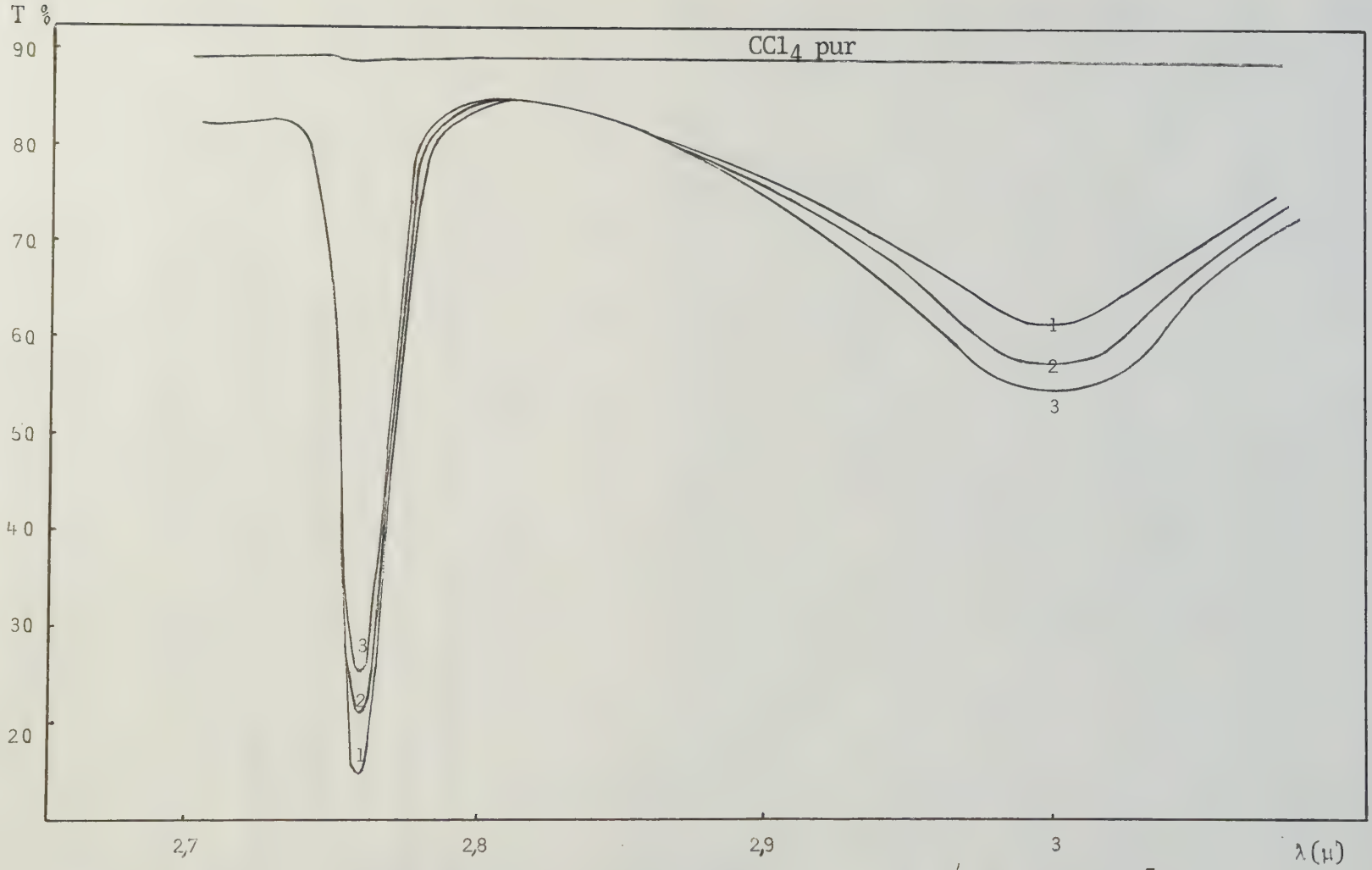


Figure 11 - MASSIF D'ABSORPTION ν(OH) DE L'ORTHOCRESOL DISSOUS DANS CCl_4 EN PRESENCE D'ETHER DI-n-OCTYLIQUE

- 1 $\begin{cases} X_D^\circ = 2{,}47 10^{-3} \\ X_A^\circ = 7{,}13 10^{-3} \end{cases}$ $X_D^\circ = 2{,}1 10^{-3}$

- 2 $\begin{cases} X_D^\circ = 2{,}30 10^{-3} \\ X_A^\circ = 13{,}03 10^{-3} \end{cases}$

En considérant les solutions associées étudiées comme des solutions idéales au sens de I. PRIGOGINE *(85)*, la constante d'équilibre K est donnée par la relation :

$$K = \frac{X_C}{X_A . X_D}$$

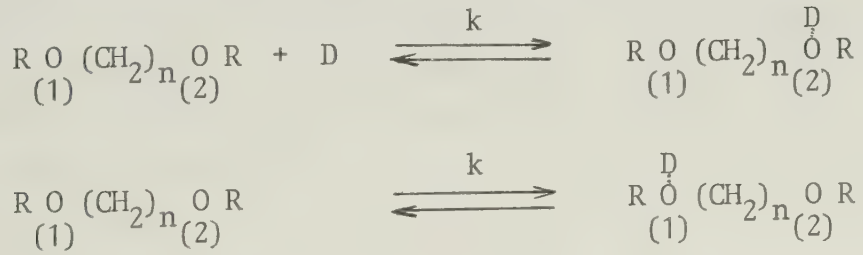
X_C = fraction molaire du complexe C à l'équilibre.
X_A = fraction molaire de l'accepteur A à l'équilibre.
X_D = fraction molaire du donneur D à l'équilibre.

Dans l'intervalle de concentrations utilisées (inférieures à 0,01 mole.l^{-1}), on peut admettre que l'autoassociation du donneur de proton est négligeable ; l'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{X_D^\circ - X_D}{(X_A^\circ - X_D^\circ + X_D)X_D}$$

où X_A° et X_D° sont respectivement les fractions molaires initiales de l'accepteur et du donneur de proton. La seule inconnue est la fraction molaire X_D du donneur de proton non associé à l'équilibre. On la détermine en mesurant l'absorbance de la bande du vibrateur OH non associé (se reporter à partie expérimentale, page79).

Cette méthode de calcul de la constante d'équilibre K est étendue aux composés présentant deux sites accepteurs de proton identiques par molécule *(76)*. En numérotant les deux fonctions acceptrices soit A_1 et A_2, on peut envisager la formation du complexe A - D (de type 1-1) par deux voies distinctes, représentées sur le schéma suivant :



(×) *Ce solvant ne peut, en fait, être considéré comme totalement "inerte", car l'atome d'halogène présente un caractère accepteur d'électrons (84), mais très faible par rapport à celui d'un éther-oxyde.*

soit k la constante partielle liée à l'affinité intrinséque de chaque hétéro
me pour le proton, telle que :

$$k = \frac{X_{A_1D}}{X_{A_1} . XD} = \frac{X_{A_2D}}{X_{A_2} . X_D}$$

A l'équilibre, nous avons :

$$X_C = X_{A.D} = X_{A_1}.D + X_{A_2}.D$$

L'expression de K devient :

$$K = \frac{X_{A.D}}{X_A . X_D} = 2k$$

La constante K expérimentale est égale à deux fois la constante partielle k.
Cette relation n'est valable que si l'on utilise des concentrations telles q
les complexes 1-2 $(R\overset{D}{\underset{(1)}{O}}(CH_2)_n\overset{D}{\underset{(2)}{O}}R)$ soient négligeables.

CHAPITRE II

RESULTATS ET DISCUSSION

Les tableaux 13 et 14 rassemblent les valeurs des déplacements de fréquences $\Delta\nu$ de la bande ν(OH) de l'orthocrésol ainsi que les constantes d'équilibre calculées pour quatre groupes d'éthers-oxydes : les éthers-oxydes aliphatiques à chaines linéaires ou ramifiées (tableau 13), les éthers-oxydes où l'atome d'oxygène est directement lié à un groupement cyclanique, les éthers cycliques et les diéthers (tableau 14).

Nous analyserons successivement les valeurs de $\Delta\nu$ et de K.

- COMPARAISON DES VALEURS DES ABAISSEMENTS DE FREQUENCE $\Delta\nu$

Nous admettons comme les auteurs précédents (*(68), (69), (70), (72), (73), (81), (82)*) que cet abaissement $\Delta\nu$ est proportionnel à la densité électronique de l'atome d'oxygène et par là, à la basicité du site accepteur. L'analyse comparative des valeurs trouvées pour $\Delta\nu$, montre que la basicité d'un éther-oxyde croît dans le même sens que le pouvoir inducteur positif des groupes liés à l'atome d'oxygène. C'est ce que nous observons sur le graphique 5 où, pour les éthers-oxydes ROR' du tableau 13 ainsi que les éthers 31, 32 (×), 39 et 40, nous avons porté les valeurs de $\Delta\nu$ en fonction de la somme des constantes

(×) *Les valeurs de σ^* pour ces cycles ont été déterminées par Jr., H. K. HALL (93) :*

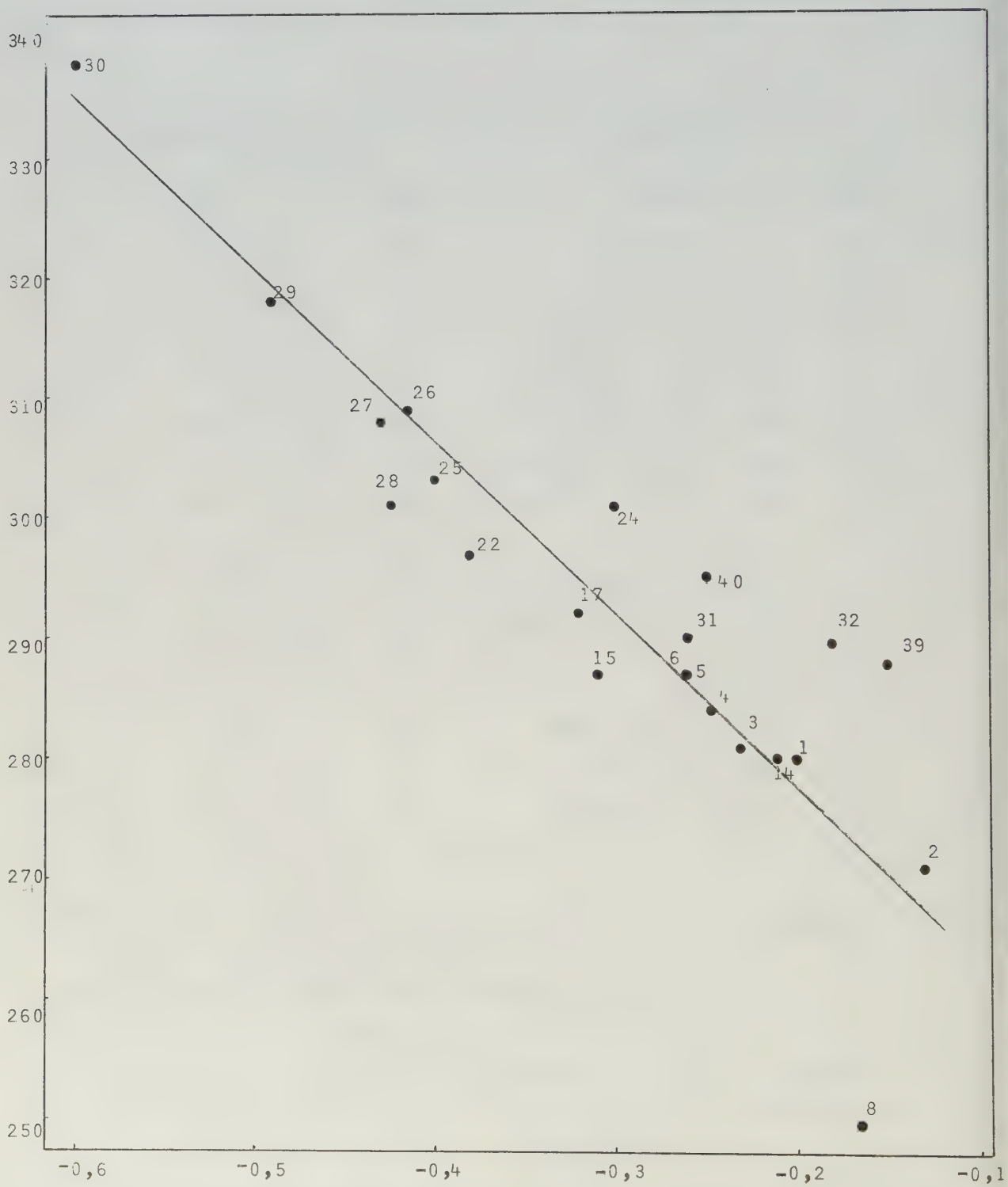
$$\sigma^*_{\begin{smallmatrix} CH_2\text{-}CH_2 \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2 \end{smallmatrix}} = -0{,}26 \qquad \sigma^*_{\begin{smallmatrix} CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2 \end{smallmatrix}} = 0{,}18$$

	Ethers-oxydes	$\Delta\nu$ cm^{-1}	K(fract.mol.)$^{-1}$
1	$C_2H_5OC_2H_5$	280	52
2	$n.C_4H_9OCH_3$	271	45
3	$n.C_4H_9OC_2H_5$	281	46,5
4	$n.C_4H_9On.C_3H_7$	284	37
5	$n.C_4H_9On.C_4H_9$	287	40
6	$n.C_8H_{17}On.C_8H_{17}$	287	43
8	$t.C_4H_9CH_2OCH_3$	250	24
11	$t.C_4H_9CH_2CH_2CH_2OCH_3$	267	47
12	$t.C_4H_9CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$	268	51
14	$s.C_4H_9OCH_3$	280	54
15	$s.C_4H_9OC_2H_5$	287	47
17	$n.C_4H_9Oi.C_3H_7$	292	39,5
22	$i.C_3H_7Oi.C_3H_7$	297	53
24	$t.C_4H_9OCH_3$	301	75
25	$t.C_4H_9OC_2H_5$	303	
26	$t.C_4H_9On.C_3H_7$	309	
27	$t.C_4H_9On.C_4H_9$	308	
28	$t.C_4H_9Oi.C_4H_9$	301	
29	$t.C_4H_9Oi.C_3H_7$	318	
30	$t.C_4H_9Ot.C_4H_9$	338	26

Tableau 13 - ABAISSEMENTS DE FREQUENCE $\Delta\nu$ cm^{-1} ET CONSTANTES D'EQUILIBRE K A 25°C D'UNE SERIE D'ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES

Ethers-oxydes		$\Delta\nu$ cm^{-1}	K(fract.mol.)$^{-1}$
38	$C_5H_9OCH_3$	285	60,5
39	$C_6H_{11}OCH_3$	288	71,5
40	$C_6H_{11}OC_2H_5$	295	61
44	cis CH_3-2 $C_6H_{11}OCH_3$	277	31
45	trans CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$	286	49
46	cis CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$	287	66
47	trans CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$	287	35,5
50	cis t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$	294	41
51	trans t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$	294	60,5
31	tétrahydrofuranne (THF)	290	101
32	tétrahydropyranne (THP)	289	92
33	dioxanne-1,4	239	72,5
34	$CH_3OCH_2OCH_3$	231	44
35	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (DME)	245	146
36	$CH_3OCH_2CH_2CH_2OCH_3$	271	81
37	$CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$	272	82

Tableau 14 - ABAISSEMENTS DE FREQUENCE $\Delta\nu$ cm^{-1} ET CONSTANTES D'EQUILIBRE K A 25°C POUR UNE SERIE D'ETHERS-OXYDES CYCLANIQUES, ET QUELQUES ETHERS CYCLIQUES ET DIETHERS



Graphique 5 - ABAISSEMENTS DE FREQUENCE $\Delta\nu$ EN FONCTION DES CONSTANTES σ^* DE TAFT DES SUBSTITUANTS LIES A L'OXYGENE.

σ^* de R. W. TAFT *(37 a)* relatives aux deux substituants R et R'. Nous observons une relation linéaire entre $\Delta\nu$ et la somme de ces constantes $\Sigma\sigma^*$ pour la plupart des éthers-oxydes étudiés, $\Delta\nu$ étant alors une fonction décroissante de $\Sigma\sigma^*$.

1- Ethers-oxydes aliphatiques

Le graphique 5 montre, ce qui est logique, qu'il n'existe une relation entre $\Delta\nu$ et $\Sigma\sigma^*$ que lorsque les substituants sont de même nature. En effet, pour la série d'éthers-oxydes étudiée les valeurs de $\Delta\nu$ pour les substituants $t.C_4H_9CH_2$ et $cycloC_6H_{11}$ s'écartent très nettement de la courbe obtenue.

A partir de n = 4, nous constatons, pour les éthers-oxydes à chaines linéaires de formule $(C_nH_{2n-1})_2O$, que la basicité n'augmente pas avec l'allongement des chaines linéaires liées à l'atome d'oxygène, la basicité de l'éther di-n-octylique 6 étant identique à celle de l'éther di-n-butylique 5 alors que l'on note un écart sensible entre ce dernier et l'éther diéthylique 1.

Dans la série des composés du type $t.C_4H_9(CH_2)_nOCH_3$ avec n = 0,1,3,4 nous constatons que le fait d'intercaler un seul groupement méthylène entre l'atome d'oxygène et le groupement tertbutylique, c'est-à-dire de passer d'un groupe tertbutylique à un groupe néopentylique, abaisse considérablement le pouvoir donneur de l'éther-oxyde. Le faible effet donneur d'électrons du groupe néopentylique ainsi qu'une gêne stérique très importante au niveau de l'atome d'oxygène *(86)* peuvent expliquer la faible basicité de ce composé. La faible valeur de $\Delta\nu$ obtenue pour le méthoxy-1 diméthyl-2,2 propane 8 semble attribuable à une liaison hydrogène plus faible due à l'allongement de la distance H--O. Les composés pour lesquels n = 3,4 retrouvent des basicités analogues à celle du méthoxy-1 butane 2.

Enfin, nous avons constaté que la basicité d'un éther-oxyde croît avec la substitution du carbone en α de l'atome d'oxygène. Ainsi, la basicité des éthers-oxydes croît de la façon suivante :

$$(n.C_4H_9)_2O < n.C_4H_9Oi.C_3H_7 < (i.C_3H_7)_2O < t.C_4H_9OCH_3 < (t.C_4H_9)_2O$$

Ce résultat confirme la grande basicité des éthers-oxydes tertbutyliques comme l'avaient déjà signalé L. J. BELLAMY *(70)* et R. WEST *(69)* notamment.

2- Alcoxyalkylcycloalcanes

Pour les éthers-oxydes où l'atome d'oxygène est directement li à un groupe cyclanique, nous observons une augmentation de la basicité par rap port aux éthers-oxydes aliphatiques à chaines linéaires. Ces composés ont un comportement analogue à celui des éthers aliphatiques où l'un des atomes de ca bone en α de l'atome d'oxygène est substitué par un groupement alkyle. Les iso mères cis et trans ont la même basicité, sauf dans le cas du cis méthoxy-1 mé thyl-2 cyclohexane 44 qui a une basicité plus faible que son homologue trans 4 et pouvant à nouveau s'interpréter par un allongement de la liaison hydrogène par effet stérique, comme semble l'indiquer la valeur obtenue pour la constant d'équilibre.

3- Ethers cycliques et diéthers

Il nous a semblé intéressant de comparer la basicité des éthe précédents à celle d'autres composés bien connus pour leur pouvoir de solvata tion, les éthers cycliques ou les diéthers. Il apparait que tous ces éthers a phatiques sont plus basiques (en raisonnant à partir de $\Delta\nu$) que le diméthoxy- éthane 35 et que parmi ceux-ci, les éthers isopropyliques et tertbutyliques, sont plus que le tétrahydrofuranne 31 et le tétrahydropyranne 32. On note, pou la série de composés $CH_3O(CH_2)_nOCH_3$, que $\Delta\nu$ augmente lorsque n croît de 1 à 4, et atteint une valeur limite pour n = 4, sensiblement égale à celle de l'éthe

II- COMPARAISON DES VALEURS DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

La constante d'équilibre pour un même donneur de proton, para sensible à deux facteurs, la densité électronique du site accepteur et son en vironnement stérique. L'examen des résultats (tableau 13 et 14) montre que pou une série de composés homologues, il n'existe pas, comme on a pu le montrer su d'autres exemples *(81)*, de relation simple entre K et $\Delta\nu$ (×).

(×) *Très récemment une relation a été proposée qui relie K aux constantes de TAFT* σ^* *et* E_s^c *des substituants liés à l'oxygène (87).*

1- Ethers-oxydes aliphatiques

En tenant compte de l'incertitude sur la mesure de K (environ 7 %), nous pouvons dire que les méthoxy-1 butane 2 et éthoxy-1 butane 3 ont une constante d'équilibre vis-à-vis de l'orthocrésol légèrement supérieure à celle du n.propoxy-1 butane 4 ou de l'éther di-n.butylique 5. La constante d'équilibre paraît donc décroître lorsqu'augmente la longueur de la chaine, comme le montre encore la comparaison de l'éther diéthylique 1 et de l'éther di n.butylique 5, pour devenir ensuite pratiquement constante comme le montre la valeur obtenue pour l'éther di-n.octylique 6 : ce fait tend à prouver que, parmi les conformations possibles qu'est susceptible de prendre une molécule d'éther-oxyde à chaines carbonées aliphatiques et linéaires relativement longues, l'existence de conformations susceptibles de gêner la formation du complexe par dissimulation de l'atome d'oxygène est assez improbable. Il faut, comme dans le cas des halogénures de n-alkyle *(88)*, admettre que la chaine paraffinique possède un pourcentage important de conformations pseudocycliques sans contraintes apportant un repliement maximal de la molécule sans gêne stérique de l'atome d'oxygène.

Dans la série de composés du type $t.C_4H_9(CH_2)_nOCH_3$ pour n = 0, 1, 3, 4, nous observons la très faible constante d'équilibre de l'éther néopentylique (n = 1) due au fort encombrement stérique du groupe tertiaire terminal *(86)* ; les composés où n = 3 et 4 retrouvent des valeurs de K analogues à celle du méthoxy-1 butane 2.

De même que l'abaissement de fréquence, la constante d'équilibre augmente avec la substitution du carbone en α de l'atome d'oxygène. On observe, par exemple, l'ordre suivant :

$$n.C_4H_9OCH_3 < s.C_4H_9OCH_3 < (i.C_3H_7)_2O < t.C_4H_9OCH_3$$

mais si la substitution croît à un point tel que l'encombrement stérique devient très important, cette constante s'abaisse très fortement, comme par exemple pour l'éther ditertbutylique 30.

2- Alcoxyalkylcycloalcanes

On constate, pour les éthers-oxydes cyclohexaniques étudiés, que

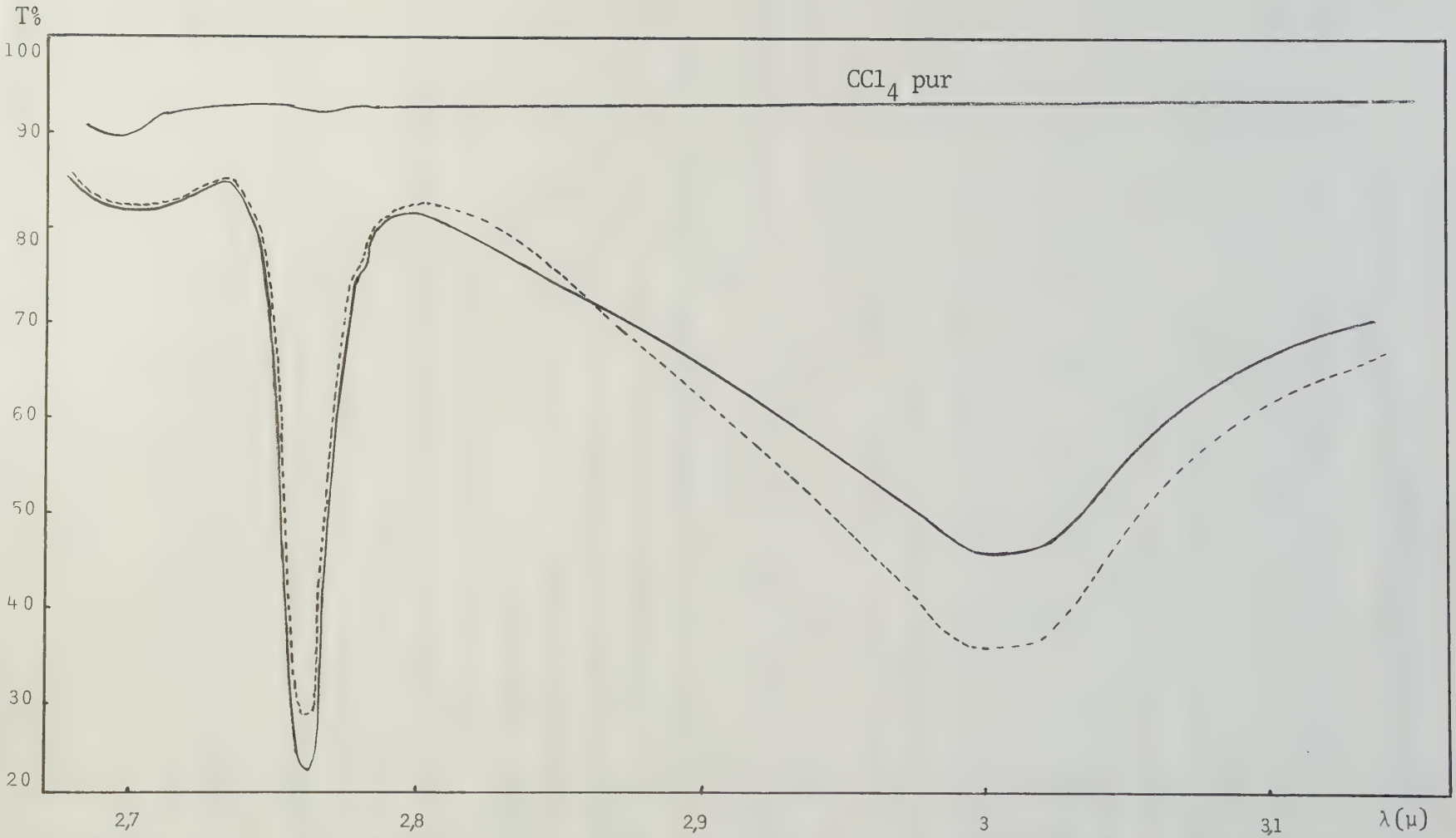


Figure 12 - ABAISSEMENTS DE FREQUENCE ET ABSORPTIONS DE L'ORTHOCRESOL EN SOLUTION DANS CCl_4 EN PRESENCE DE CIS ET TRANS METHOXY-1 TERTBUTYL-4 CYCLOHEXANES 50 ET 51 A CONCENTRATIONS IDENTIQUES. ($X_D^\circ = 2{,}41 0^{-3}$; $X_A^\circ = 13{,}25 10^{-3}$)

——— CIS

------- TRANS

l'isomère cis est moins associé que l'isomère trans dans le cas où le cyclohexane est substitué en 1-2 ou en 1-4, plus associé que l'isomère trans dans le cas de la substitution 1-3. Ce fait montre que l'oxygène s'associe plus facilement lorsqu'il occupe une position équatoriale que lorsqu'il est en position axiale (figure 12). L'aptitude des dérivés 1-2 disubstitués, à former des liaisons hydrogène, semble, de plus, limitée par une gêne stérique dûe au substituant méthyle en ortho du groupe alcoxyle.

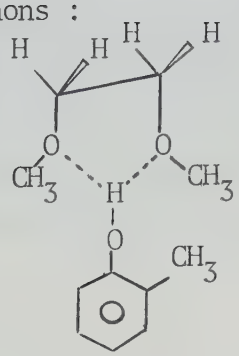
Les mesures de la constante d'équilibre sont toutefois trop imprécises pour qu'il soit possible de déterminer l'équilibre conformationnel du méthoxycyclohexane 22 (cette donnée a été déterminée par d'autres méthodes *(89)*) à partir des valeurs des constantes d'équilibre obtenues pour le cis et le trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexane 50 et 51 (en admettant que le groupement tertbutyle n'affecte pas ces valeurs, c'est-à-dire que chacun de ces composés est assimilé au méthoxycyclohexane dans une conformation bloquée).

3- Ethers cycliques et diéthers

Il apparait que tous les éthers-oxydes aliphatiques sont moins associés que les monoéthers cycliques , le tétrahydrofuranne 31 et le tétrahydropyranne 32, vraisemblablement parce que l'encombrement stérique au voisinage de l'oxygène est moindre pour ces derniers *(87)*. Le tétrahydrofuranne 31 s'associe davantage que le tétrahydropyranne 32 à la température de 25°C (à température plus basse, l'ordre semble en effet s'inverser *(75 a)*). Pour le dioxanne 1-4 33 malgré sa structure biacceptrice, on observe la diminution de l'association de chaque site considéré isolément.

L'étude des éthers-oxydes de la série $CH_3O(CH_2)_nOCH_3$ (pour n = 1, 2, 3, 4) permet de vérifier dans le cas où n = 3 ou 4, l'additivité des constantes d'associations partielles relatives à chaque hétéroatome (sensiblement égales à la constante d'association du méthoxy-1 butane) 2. Par contre, la constante d'association très élevée du diméthoxy-1,2 éthane 35 ne peut s'expliquer que par le fait que ce composé adopte une conformation éclipsée en présence d'un donneur de proton, favorisant la formation d'un complexe cyclique à

5 chainons :



Cette hypothèse déjà formulée par divers auteu
(64) (90) (91) (92) semble bien rendre compte
l'important pouvoir de solvatation de ce compo
Lorsque n = 1, la faible valeur de la constant
K paraît résulter d'une forte interaction élec
tronique entre les atomes d'oxygène.

III- CONCLUSION

Nos résultats confirment que la basicité d'un éther-oxyde vis-à-vis du proton est liée au pouvoir inducteur positif des groupements fixés à l'atome d'oxygène, c'est-à-dire à la substitution des atomes de carbone en α de ce dernier. Par contre, les valeurs expérimentales des constantes d'équilibre qui traduisent l'aptitude à la solvatation ne suivent pas toujours l'ordre de basicité des éthers-oxydes, car elles sont très sensibles aux effets stériq susceptibles de gêner l'interaction entre le centre basique et le proton. Ce travail nous a permis de classer un certain nombre d'éthers-oxydes suivant leu pouvoir solvatant vis-à-vis du proton, du type de celui défini par C. AGAMI *(64 a)* pour divers solvants aprotiques vis-à-vis de composés organométalliques soit :

$$(t.C_4H_9)_2O < (n.C_4H_9)_2O < (C_2H_5)_2O < (i.C_3H_7)_2O$$
$$< s.C_4H_9OCH_3 < C_6H_{11}OCH_3 < \text{dioxanne-1,4}$$
$$< t.C_4H_9OCH_3 < \text{THP} < \text{THF} < \text{DME}$$

PARTIE EXPERIMENTALE

1- Enregistrement des spectres

Pour l'étude de chaque complexe donneur-accepteur de proton l'absorbance $D(\nu(OH)) = \log(\frac{T_0}{T})$ a été mesurée à l'aide de deux séries de spectres :

- le spectre d'une solution binaire ne contenant que l'accepteur dissous dans le tétrachlorure de carbone : l'élongation T_0 de l'enregistreur correspondant à l'intensité apparente des radiations incidentes.

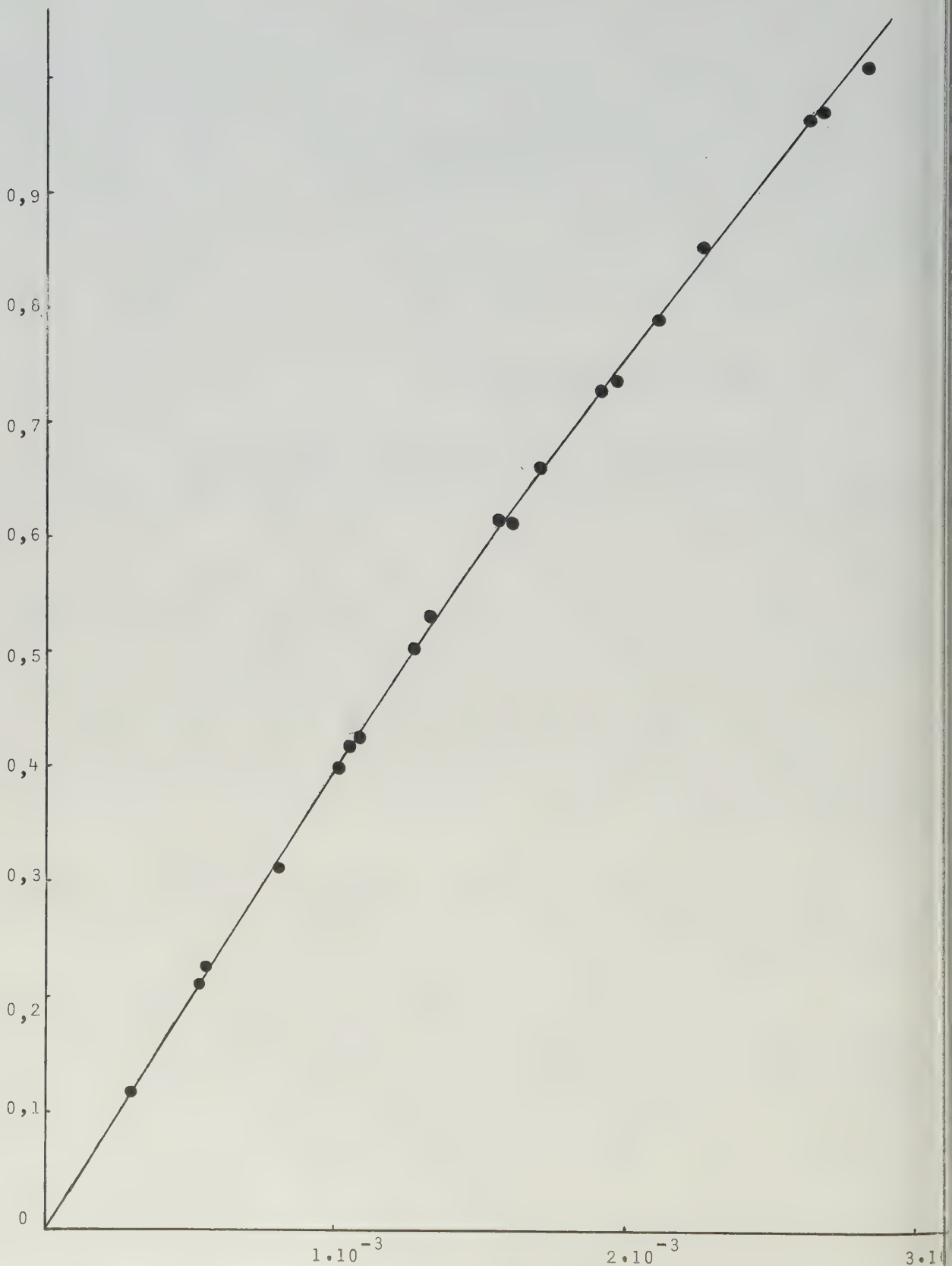
- le spectre d'une solution ternaire de l'accepteur, de même concentration que la précédente, et du donneur dissous dans le même solvant. L'élongation T de l'enregistreur correspondant à l'intensité apparente des radiations transmises.

Les transmissions T_0 et T lues sur les spectres ont été corrigées après avoir étalonné le spectromètre à l'aide d'un jeu de secteurs tournants dont les transmissions sont connues.

Nous avons choisi les concentrations de nos solutions de façon à avoir une absorbance voisine de 0,5. Pour diminuer l'absorption due à la vapeur d'eau atmosphérique, le dessèchage du chemin optique à l'intérieur de l'appareil a été réalisé à l'aide d'un courant d'azote sec. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone commercial "Prolabo" pour spectrophotométrie, désséché.

2- Détermination de la fraction molaire de l'orthocrésol non associé et calcul des constantes d'équilibre

L'absorbance $D(\nu(OH))$ lue au maximum de la bande libre corres-



Graphique 6 - VARIATION DE L'ABSORBANCE D(ν(OH)) EN FONCTION DE L FRACTION MOLAIRE X_D DE L'ORTHOCRESOL EN SOLUTION DANS CCl_4

pond uniquement au donneur non associé. La fraction molaire X_D du donneur de proton non associé à l'équilibre, a été déterminée graphiquement, selon la méthode habituelle *(71)*. Nous avons tracé la courbe représentative des variations de l'absorbance $D(\nu(OH))$ en fonction de la fraction molaire X_D de l'orthocrésol dissous seul dans le tétrachlorure de carbone (graphique 6). L'allure de la courbe obtenue montre que l'autoassociation du donneur de proton est négligeable et que pour une fraction molaire comprise entre 0 et 2.10^{-3} la loi de Beer-Lambert se trouve bien vérifiée. La valeur de l'absorbance de la bande caractéristique de l'oscillateur O-H libre, mesurée sur le spectre de la solution ternaire à étudier, reportée sur le graphique $D(\nu(OH)) = f(X_D)$, permet de déduire la fraction molaire X_D de l'orthocrésol non associé.

Les fractions molaires initiales des solutions ternaires étaient voisines de $X_D^\circ = 2.10^{-3}$ pour l'orthocrésol et de $X_A^\circ = 12.10^{-3}$ pour l'accepteur. Les mesures ont été effectuées aussitôt après la préparation des solutions ; quelques auteurs *(68)* *(69)* ont observé pour un petit nombre d'éthers-oxydes des valeurs des constantes d'équilibre inférieures à celles que nous avons obtenues. Toutefois, nos résultats sont en bon accord avec les leurs, quant à l'ordre relatif des variations de cette constante suivant la nature des éthers-oxydes.

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA REACTIVITE DES ETHERS-OXYDES VIS-A-VIS DES HALOGENURES D'ACIDES EN PRESENCE D'ACIDES DE LEWIS

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude plus générale s la réactivité des composés alcoxylés, en particulier siliciés et stanniques, déve pée au laboratoire *(19) (94)*.

Après un bref rappel sur la réactivité de la liaison éther-oxy que, nous nous intéresserons plus particulièrement à la scission des éthers-oxy des par les halogénures d'acides en présence d'acide de Lewis. Nous avons cherc dans le cas des éthers aliphatiques dissymétriques, à préciser d'une part la na ture des produits de scission, d'autre part l'orientation de la scission.

L'aspect stéréochimique de ce type de réaction est abordé par l'étude de la scission des alcoxyalkylcyclohexanes.

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par scission de quelques éthers cycliques.

Après avoir rappelé l'état des connaissances sur le mécanisme de ces réactions et discuté les résultats antérieurs, nous exposerons les résul tats de notre propre étude, notamment cinétique, et les conclusions auxquelles elle donne lieu, compte tenu des observations précédentes.

CHAPITRE I

REACTIVITE DE LA LIAISON ETHER-OXYDIQUE : RESULTATS ANTERIEURS

Elle a fait l'objet de plusieurs mises au point par R.L. BURWELL *(95)*, F. JOHNSON *(96)*, E. STAUDE et F. PATAT *(97)*.

I- RAPPEL DES PRINCIPAUX REACTIFS POUVANT SCINDER LA LIAISON C-O-C

1- Les hydracides halogénés

A. BUTLEROW *(98)* signala le premier la scission des composés à groupements alcoxylés par l'acide iodhydrique aqueux. S. ZEISEL *(99)* appliqua ce résultat à leur détermination quantitative. W. LIPPERT *(100)* montra que les éthers-oxydes aliphatiques étaient scindés par les hydracides halogénés :

$$ROR' + HX \longrightarrow ROH + R'X$$

Le groupement alkyle le plus important conduit à l'alcool, et la liaison C-O scindée lie l'atome d'oxygène au groupement alkyle le plus petit. Cependant, R. L. BURWELL *(101)* montra plus tard que l'orientation de cette scission n'est pas univoque et que la rupture de la liaison entre l'atome d'oxygène et le groupe alkyle le plus important, intervient également dans certaines conditions opératoires et notamment par action de HBr gazeux en milieu non ionisant :

$$ROR' + HBr \longrightarrow (RBr + R'Br) + (ROH + R'OH)$$

La rupture des liaisons R-O et O-R' est compétitive et varie suivant la nature R et R'.

2- Les acides protoniques forts : acide sulfurique ou perchlorique

L'acide sulfurique scinde en général très lentement les éthers-oxydes aliphatiques *(102)*, cependant les éthers-oxydes tertbutyliques réagissent rapidement *(103)*.

Le mécanisme proposé est le suivant :

$$ROR' + H^+ \longrightarrow (R\underset{H}{O}R')^+$$

La molécule d'éther protonée réagit ensuite en subissant :

- soit une substitution pour donner une molécule d'alcool et une molécule d'alcool protonée rapidement décomposée :

$$(R\underset{H}{O}R')^+ + H_2O \xrightarrow{\text{lent}} ROH_2^+ + R'OH$$

$$ROH_2^+ + H_2O \xrightarrow{\text{rapide}} ROH + H_3O^+$$

- soit une scission de la liaison alkyl-oxygène pour donner une molécule d'alcool et un ion carbonium *(104)*

$$(R\underset{H}{O}R')^+ \xrightarrow{\text{lent}} R^+ + R'OH$$

L'ion carbonium R^+ réagit ensuite rapidement pour donner les produits de substitution et d'élimination.

D. JACQUES et J. A. LEISTEN *(105)* ont montré que la vitesse de solvolyse de ces éthers dans H_2SO_4 est également proportionnelle à la concentration en SO_3, et ont dans ce cas proposé le mécanisme suivant :

$$(R\underset{H}{O}R')^+ + SO_3 \longrightarrow (R\underset{SO_3H}{O}R')^+$$

Cet équilibre est suivi d'une hétérolyse de l'ion formé en

carbonium et sulfate acide d'alkyle :

$$(R\underset{SO_3H}{O}R')^+ \longrightarrow R'^+ + RSO_4H$$

Le bilan de la réaction est le suivant :

$$ROR' + H_2SO_4 \xrightarrow{SO_3} RSO_4H + R'SO_4H$$

L'acide perchlorique en solution acétique scinde également les liaisons C-O des éthers-oxydes *(106) (107)*.

Le premier stade de la réaction est la formation de l'oxonium

$$ROR' + HClO_4 \longrightarrow (R\underset{H}{O}R')^+ClO_4^-$$

Le deuxième stade est la coupure de cet oxonium suivant :

$$(R\underset{H}{O}R')^+ClO_4^- \longrightarrow R^+ClO_4^- + R'OH$$

Le troisième stade est une réaction d'acétolyse très rapide :

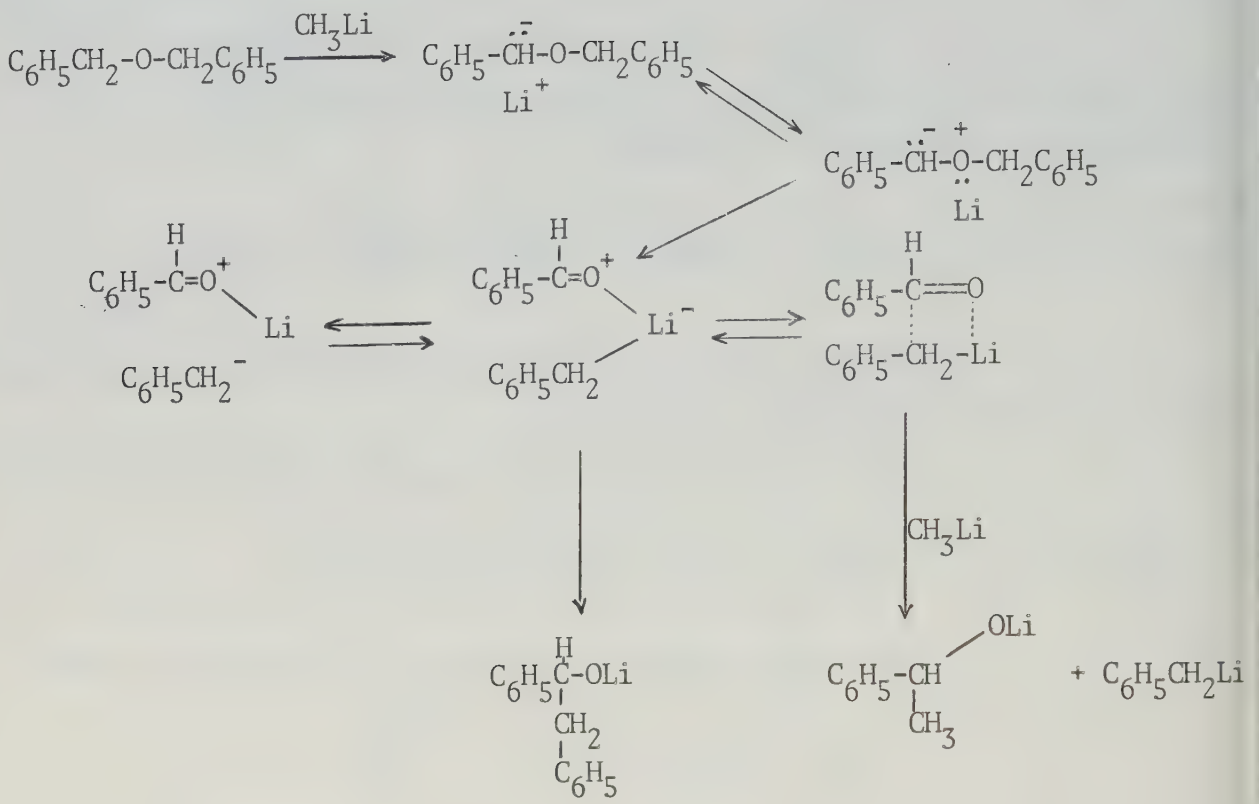
$$R^+ClO_4^- + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOR + HClO_4$$

3- Les bases fortes

Les éthers-oxydes aliphatiques sont stables à l'hydrolyse alcaline. Par contre, les éthers mixtes aryl-aliphatiques réagissent avec la potasse en solution alcoolique à environ 150°-200° en donnant des phénols. La scission est facilitée par la présence sur le noyau aromatique de substituants attracteurs d'électrons.

Les éthers benzyliques subissent également la coupure basique. Lorsque cette base est un organolithien, l'éther benzylique réagit de la manière

suivante *(108)* :



4- Les dérivés organométalliques

Les éthers-oxydes aliphatiques ne réagissent pas à la tempér re ambiante avec les organomagnésiens. Ils peuvent être, par contre, scindés p les organosodiques *(109)* et *(110)* et les organolithiens *(110)* et *(111)*.

Ainsi l'éther éthylique réagit avec l'éthylsodium de la façc suivante *(109)* :

$$C_2H_5Na + (C_2H_5)_2O \longrightarrow C_2H_6 + CH_2{=}CH_2 + C_2H_5ONa$$

Les alkyllithiums attaquent les éthers aliphatiques beaucou plus lentement que les alkylsodiums. Ainsi, l'isopropyllithium réagit moins vite que l'amylsodium *(110)* avec le méthoxy-2 octane.

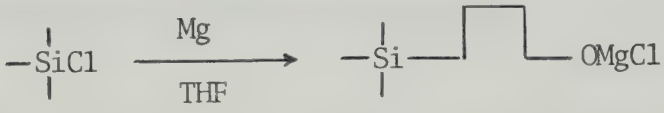
Les chlorotrialkylsilanes scindent également les éthers-oxy

en présence d'un acide de Lewis.

Le chlorotrialkylsilane réagit avec l'oxyde de butyle en présence de chlorure de gallium *(112 a)* suivant :

$$(n.C_4H_9)_2O + 2(C_2H_5)_3SiCl \xrightarrow{GaCl_3} 2\ n.C_4H_9Cl + (C_2H_5)_6Si_2O$$

Les chlorotrialkylsilanes réagissent de même avec le THF en présence de magnésium *(112 b)*



5- Les halogénures métalliques : acides de Lewis du type MXn (M=métal, X=halogène)

Les éthers-oxydes ROR' donnent avec ces composés des complexes du type ROR' $\longrightarrow MX_n$, certains complexes étant très stables et pouvant être distillés comme $(C_2H_5)_2O \longrightarrow BF_3$, d'autres se décomposant par simple chauffage à température plus ou moins élevée. Le premier exemple d'une telle réaction est donné par la décomposition du méthoxybenzène par $AlCl_3$ *(113)*. Le complexe de l'éther éthylique avec $AlCl_3$ se décompose par chauffage à 160-170° *(114)* :

$$(C_2H_5)_2\overset{+}{O} - \overset{-}{AlCl_3} \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl + CH_2{=}CH_2 + (AlOCl)$$

La scission des éthers-oxydes est observée en présence de nombreux autres halogénures métalliques tels que $TiCl_4$ *(115)*, $SnCl_4$ *(116)* et BCl_3 *(117)*, *(118)*, *(119)*. Dans les mêmes conditions, le chlorure de zinc ne scinde pas la liaison éther-oxydique; un début de décomposition des éthers-oxydes par $ZnCl_2$ apparait seulement pour des températures très élevées *(120)*.

Dans tous les cas, le schéma de la scission de l'éther-oxyde ROR' par l'halogénure métallique MX_n est le suivant :

$$ROR' + MX_n \rightleftharpoons \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!OMX_n \longrightarrow ROMX_{(n-1)} + R'X$$

En général si R et R' sont des groupements alkyles le composé

R'X obtenu correspond au groupement R' le plus donneur d'électrons. Le composé alcoxylé formé $ROMX_{(n-1)}$ peut à nouveau réagir avec une autre molécule d'éther-oxyde.

6- Les métaux alcalins

Les éthers aliphatiques sont stables en présence de métaux alcalins finement divisés, par contre les éthers aryliques sont scindés.

L'éther-oxyde de diphényle réagit avec le sodium à 180°C *(121 a)* :

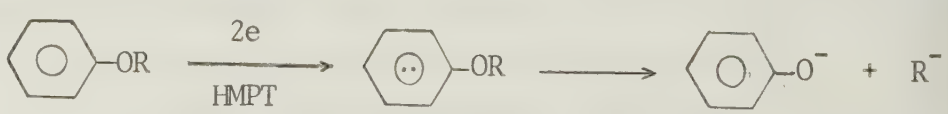
$$(C_6H_5)_2O + Na \longrightarrow C_6H_5ONa + C_6H_5Na$$

L'emploi du potassium en milieu HMPT-THF *(122)* fournit un rendement quantitatif en phénol.

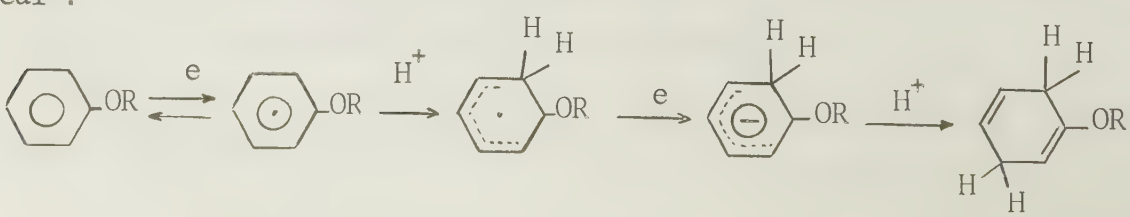
Les éthers du type aryle-benzyle subissent une ouverture de la liaison benzyle-oxygène *(121 b)*. Cette réaction peut être effectuée en présence de HMPT *(122)* :

$$C_6H_5CH_2OC_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{K,\ HMPT} C_6H_5CH_3 + C_6H_5OH$$

Les éthers mixtes aryl-aliphatiques subissent une coupure de la liaison alkyl-oxygène. Cette réaction implique la formation d'un dianion suivant le schéma réactionnel *(122) (123)* :



En milieu donneur de proton, on observe principalement la réduction dite de A. J. BIRCH *(124)*, laquelle passe par l'intermédiaire d'un ion radical :



7- Les dérivés fonctionnels d'acides organiques

Un éther-oxyde aliphatique symétrique réagit avec un chlorure ou anhydride d'acide en présence d'un acide de Lewis MX_n (M = métal ; X = halogène) en quantité catalytique, suivant :

$$ROR + R'COX \xrightarrow{(MX_n)} R'CO_2R + RX$$

$$ROR + (R'CO)_2O \xrightarrow{(MX_n)} 2R'CO_2R$$

M. DESCUDE *(125)* observa le premier la scission de l'éther éthylique par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc ; E. KNOEVENAGEL *(126)* obtint un rendement de scission de cet éther bien plus faible en le faisant réagir avec l'anhydride acétique, en présence de faibles quantités de $FeCl_3$. Par la suite, ce mode de scission des éthers-oxydes symétriques et dissymétriques n'a été étudié que d'une manière épisodique.

Plus récemment, on a montré *(106) (107)* que la scission intervient également dans l'anhydride acétique en solution dans l'acide acétique en présence d'acide perchlorique anhydre.

$$ROR + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[CH_3COOH]{HClO_4} 2CH_3C(=O)OR$$

II- ETUDE DETAILLEE DES TRAVAUX RELATIFS A L'ACYLATION DES ETHERS-OXYDES

L'étude de l'acylation a été réalisée dans un double but :

- rendement de la réaction de scission et en particulier influence des catalyseurs
- bilan des produits de scission dans le cas des éthers-oxydes dissymétriques et influence des groupements liés à l'oxygène sur l'orientation de la scission.

La facilité des divers acides de Lewis à catalyser ce type de coupure a été donné par H. MEERWEIN et H. MAIER-HUSER*(127)* lors de l'étude de la scission de l'éther diéthylique par le chlorure de benzoyle. L'activité du cata-

lyseur décroît de la façon suivante :

$ZnCl_2 > SnCl_4 > ZrCl_4 > TiCl_4 > SbCl_5 > FeCl_3 > AlCl_3 > SbCl_3 >$ F

Le chlorure de zinc donne un rendement de 100 % en ester, le fluorure de bore seulement des traces. Effectivement, les meilleurs catalyseurs sont $ZnCl_2$ et $SnCl_4$ et ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en t faibles quantités *(128) (129)*.

La plupart des scissions ont été effectuées par le chlorure cétyle et le chlorure de benzoyle, cependant le bromure d'acétyle *(130)*, *(131)* *(132)* et le bromure de benzoyle *(131)* ont été utilisés avec de bons résultats. scission des éthers symétriques conduit à un meilleur rendement en ester qu'en logénure *(132)* , *(133)*.

Pour les éthers dissymétriques et à chaines linéaires, le cl vage peut se faire dans deux directions *(125) (26)*. Par exemple J.F. NORRIS et G.N. RIGBY *(26)* trouvent que lors de la réaction de l'éthoxy-1 butane avec le rure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, on obtient les chlorures d'éth et de butyle ainsi que les acétates d'éthyle et de butyle :

$$CH_3COCl + n.C_4H_9OC_2H_5 \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{cases} 34\ \% & (n.C_4H_9Cl + CH_3COOC_2H_5) \\ 58\ \% & (CH_3COOC_4H_9 + C_2H_5Cl) \end{cases}$$

Lorsqu'un des groupements alkyles est secondaire, R. L. BURW *(129)* et J. F. NORRIS *(26)* ont montré que seule une liaison C-O est rompue :

$$s.C_4H_9OCH_3 + CH_3COCl \xrightarrow{SnCl_4} s.C_4H_9Cl + CH_3COOCH_3$$

En utilisant un éther optiquement actif, R. L. BURWELL *(129)* montré que le chlorure de butyle secondaire formé, était racémisé à plus de 50 et de pouvoir rotatoire correspondant à une inversion de configuration du carb asymétrique.

De même, J. F. NORRIS *(26)* a montré que les éthers tertbutyliques sont scindés de manière univoque ; ainsi, pour l'éther $t.C_4H_9OC_2H_5$:

$$t.C_4H_9OC_2H_5 + CH_3COCl \xrightarrow[\text{ou } SnCl_4]{ZnCl_2} t.C_4H_9Cl + CH_3COOC_2H$$

Les éthers-oxydes cycliques s'ouvrent également facilement. Le tétrahydrofuranne réagit avec le bromure d'acétyle en présence de $SnCl_4$ *(131)* pour donner l'acétoxy-1 bromo-4 butane. La scission n'est pas orientée puisque le méthyl-2 tétrahydrofuranne donne par action du bromure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, un mélange d'acétates du bromo-4 pentanol-1 et du bromo-5 pentanol-2 *(134)* avec des pourcentages variables suivant la température de la réaction.

Ces divers résultats indiquent que la rupture d'une liaison O-C tertiaire ou O-C secondaire est plus facile que celle de la liaison O-C primaire. Il n'a jamais été signalé une isomérisation du ou des halogénures d'alkyles formés. Enfin il n'est pas possible d'avoir une idée d'ensemble et l'examen de ces divers travaux fait ressortir l'absence d'étude systématique et cohérente de ce type de réaction.

Aussi, J. VALADE *(19)* reprenant cette étude a montré d'une part que les éthers-oxydes aliphatiques étaient scindés totalement par les halogénures d'acides en présence de quantités catalytiques de chlorure de zinc, et établi que, dans le cas des éthers-oxydes dissymétriques, la scission était orientée suivant la nature des groupements. Il a constaté d'autre part, que si les esters organiques formés correspondent aux fragments de la molécule d'éther-oxyde sans transposition, il n'en est pas de même en ce qui concerne les halogénures qui peuvent subir une isomérisation importante intervenant au moment de leurs formations.

CHAPITRE II

SCISSION D'ETHERS-OXYDES PAR UN CHLORURE D'ACIDE EN PRESENCE DE CHLORURE DE ZINC OU DE CHLORURE STANNIQUE : NATURE DES PRODUITS FORMES

Nous distinguerons dans l'exposé de nos résultats leur discussion de la partie purement expérimentale ; nous traiterons séparément la scission des éthers-oxydes aliphatiques et cycliques, et la scission des éthers-oxydes possédant un groupe cyclanique.

I- PRESENTATION DES RESULTATS

A- ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES ET CYCLIQUES

Les résultats relatifs aux scissions de ces composés sont donnés dans le tableau 15.

Le schéma réactionnel général est le suivant :

$$ROR' + R''COCl \longrightarrow RCl + R'Cl + R''COOR + R''COOR'$$

1- Ethers-oxydes non substitués sur l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène

Nous avons montré que la scission est en général totale dans

ETHER-OXYDE		AGENT DE SCISSION	HALOGENURES OBTENUS	ESTERS OBTENUS
$n.C_4H_9OC_2H_5$	<u>3</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	63 % C_2H_5Cl 37 % chlorures de butyle { 80 % $CH_3(CH_2)_3Cl$; 20 % $CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3$ }	37 % $CH_3COOC_2H_5$ 63 % $CH_3COOn.C_4H_9$
$n.C_4H_9On.C_3H_7$	<u>4</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$ ou $CH_3COCl-SnCl_4$	48 % chlorures de butyle { 63,8 % $CH_3(CH_2)_3Cl$; 36,2 % $CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3$ } 52 % chlorures de propyle { 68 % $CH_3(CH_2)_2Cl$; 32 % $CH_3\underset{Cl}{C}HCH_3$ }	48 % $CH_3COOn.C_3H_7$ 52 % $CH_3COOn.C_4H_9$
$(n.C_4H_9)_2O$	<u>5</u>	$C_6H_5COCl-ZnCl_2$ ou $CH_3COCl-ZnCl_2$ ou $CH_3COCl-SnCl_4$	chlorures de butyle { 66 % $CH_3(CH_2)_3Cl$; 34 % $CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3$ }	$C_6H_5COOn.C_4H_9$ ou $CH_3COOn.C_4H_9$
$t.C_4H_9CH_2OCH_3$	<u>8</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{Cl}{C}}-CH_2CH_3 > CH_3Cl$	$CH_3COOCH_2C(CH_3)_3 < CH_3COOCH_3$
$t.C_4H_9(CH_2)_2OCH_3$	<u>10</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	60 % $t.C_4H_9(CH_2)_2Cl$ 40 % CH_3Cl	60 % CH_3COOCH_3 40 % $CH_3COO(CH_2)_2C(CH_3)_3$
$t.C_4H_9(CH_2)_3OCH_3$	<u>11</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	65 % $t.C_4H_9(CH_2)_3Cl$ 35 % CH_3Cl	65 % CH_3COOCH_3 35 % $CH_3COO(CH_2)_3C(CH_3)_3$
$C_6H_5CH_2OC_2H_5$	<u>13</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	résines + HCl	$CH_3COOC_2H_5$
$s.C_4H_9OCH_3$	<u>14</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	$CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3$	CH_3COOCH_3
$s.C_4H_9OC_2H_5$	<u>15</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$ ou $C_6H_5COCl-SnCl_4$	$CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$ ou $C_6H_5COOC_2H_5$
$n.C_4H_9Oi.C_3H_7$	<u>17</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$ ou $CH_3COCl-SnCl_4$	$CH_3\underset{Cl}{C}HCH_3$	$CH_3COOn.C_4H_9$
$\begin{matrix}CH_3\\ n.C_3H_7\end{matrix}\rangle CHOCH_3$	<u>19</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	60 % $CH_3\underset{Cl}{C}H(CH_2)_3$ 40 % $CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_2CH_3$	CH_3COOCH_3
$\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\rangle CHOCH_3$	<u>20</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	42 % $CH_3\underset{Cl}{C}H(CH_2)_2CH_3$ 58 % $CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_2CH_3$	CH_3COOCH_3
$\begin{matrix}i.C_3H_7\\ CH_3\end{matrix}\rangle CHOCH_3$	<u>21</u>	$C_6H_5COCl-ZnCl_2$	15 % $CH_3\underset{Cl}{C}H\underset{CH_3}{C}HCH_3$ 85 % $CH_3CH_2\underset{Cl}{C}(CH_3)_2$	$C_6H_5COOCH_3$
$t.C_4H_9OCH_3$	<u>24</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$ ou $CH_3COCl-SnCl_4$	$(CH_3)_3CCl$	CH_3COOCH_3
$t.C_4H_9OC_2H_5$	<u>25</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$ ou $CH_3COCl-SnCl_4$	$(CH_3)_3CCl$	$CH_3COOC_2H_5$
THF	<u>31</u>	$CH_3COCl-ZnCl_2$	$Cl(CH_2)_4O\underset{\overset{\|}{O}}{C}CH_3$	

<u>Tableau - 15 -</u> RESULTATS DE SCISSIONS D'ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES ET CYCLIQUES

les conditions expérimentales utilisées. L'oxyde de butyle 5 conduit à l'acétate de butyle et à un mélange de chlorures de butyle soit 66 % de chlorure de butyle normal et 34 % de chlorure de butyle secondaire lequel, comme nous l'avons montré ne provient pas d'une isomérisation ultérieure du chlorure de butyle normal par $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$ ou encore par le mélange chlorure d'acétyle-acide de Lewis mais a lieu au cours de la scission.

$$n.C_4H_9On.C_4H_9 + CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2 \text{ OU } SnCl_4} n.C_4H_9Cl + s.C_4H_9Cl + CH_3COOn.C_4H_9$$

Les éthers-oxydes dissymétriques non ramifiés $n.C_4H_9OC_2H_5$ 3 et $n.C_4H_9On.C_3H_7$ 4 réagissent avec scission préférentielle de la liaison $O\text{-}C_2H_5$ ou $O\text{-}C_3H_7$. Dans le premier cas, on constate la formation de chlorures de butyle normal et secondaire ; dans le second cas, à côté de la présence de ces composés on observe la formation de chlorure de propyle et de chlorure d'isopropyle. Pour ces trois éthers-oxydes la scission est lente et n'est totale qu'après chauffage prolongé du milieu réactionnel. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment par S. COFFI-NKETSIA et A. KERGOMARD *(107)* qui ont également montré que les produits de scission de $n.C_4H_9OC_2H_5$ 3 par le perchlorate d'acétyle en solution acétique en présence d'anhydride acétique contenaient une fraction importante d'acétate de butyle secondaire.

De même, l'éther-oxyde de méthyle et néopentyle 8 réagit très lentement, en donnant une scission préférentielle de la liaison oxygène-néopentyle, avec formation d'acétates de méthyle et de néopentyle, et des chlorures de méthyle et d'amyle tertiaire, au lieu du chlorure de néopentyle attendu. Le chlorure d'amyle tertiaire ne provient pas comme nous l'avons montré, d'une isomérisation ultérieure par le chlorure de zinc du chlorure de néopentyle.

En résumé, il n'y a pas pour ces composés d'orientation très marquée de la scission, mais on observe systématiquement l'isomérisation partielle ou totale de la chaine carbonée conduisant à la formation d'halogénures.

Le comportement du méthoxy-1 diméthyl-3,3 butane 10 et du méthoxy diméthyl-4,4 pentane 11 a retenu notre attention. En effet, J. VALADE *(19)* a montré qu'au cours de l'action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc sur le méthoxy-2 triméthylsilyl-1 éthane et le méthoxy-3 triméthylsilyl-1 propane, la scission de la liaison C-O-C s'accompagne de la rupture de la liaison Si-C. La scission du méthoxy-2 triméthylsilyl-1 éthane, conduisant à la formation de chlorotriméthylsilane , à l'acétate de triméthylsilyle et à un dégagement d'éthylène,

est attribuée à l'effet β du silicium. L'effet γ du silicium, également responsable de la scission de la liaison Si-C du méthoxy-3 triméthylsilyl-1 propane, conduit à la formation parmi d'autres produits, de cyclopropane et de propène.

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2OCH_3 + CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{matrix} CH_3Cl + CH_3COOCH_3 \\ (CH_3)_3SiCl + CH_3COOSi(CH_3)_3 \end{matrix} + CH_2=CH_2$$

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_3 + CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{matrix} CH_3Cl + CH_3COOCH_3 + CH_3-CH=CH_2 \\ (CH_3)_3SiCl + CH_3COOSi(CH_3)_3 + \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Il était donc intéressant de comparer la réactivité des éthers-oxydes carbonés à celle des dérivés siliciés homologues.

En fait, nous avons observé dans les deux cas la scission uniquement au niveau de la liaison C-O-C. Jamais au cours de plusieurs manipulations identiques, nous n'avons mis en évidence la formation de chlorure de t. butyle et d'acétate de tertbutyle dus à la scission d'une liaison C-C en β ou γ de l'oxygène. Cette réaction n'a jamais été accompagnée d'un dégagement d'éthylène dans le cas du méthoxy-1 diméthyl-3,3 butane 10 ou de cyclopropane ou de propène pour celui du méthoxy-1 diméthyl-4,4 pentane 11. Pour ces deux dérivés, la scission s'effectue préférentiellement entre l'atome d'oxygène et le groupement aliphatique le plus important. Nous avons mis en évidence par identification des spectres RMN des composés formés avec ceux des produits de référence, la formation de chloro-1 diméthyl-3,3 butane dans le cas de la scission du méthoxy-1 diméthyl-3,3 10 et de chloro-2 diméthyl-4,4 pentane pour celle du méthoxy-1 diméthyl-4,4 pentane 11.

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des composés du type $(CH_3)_3CCH_2CH_2\Sigma$ et $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2\Sigma$ (Σ = OH, OCH_3, Cl, $O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$) fait l'objet dans la partie expérimentale d'un développement particulier (se reporter page 152).

2- Ethers-oxydes substitués sur l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène

$$-\overset{H}{\overset{|}{C}}-O-\overset{H}{\overset{|}{C}}- + CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2 \text{ ou } SnCl_4} -\overset{|}{C}-Cl + CH_3COO-\overset{H}{\overset{|}{C}}-$$

Nous avons observé une scission univoque des éthers-oxydes ramifiés, avec formation du chlorure correspondant au substituant le plus ramifié ; Ainsi, l'éther n.$C_4H_9Oi.C_3H_7$ 17 donne, par scission, du chlorure d'isopropyle et de l'acétate de butyle ; de même, les éthers s.$C_4H_9OC_2H_5$ 15 et s.$C_4H_9OCH_3$ 14 donnent uniquement le chlorure de butyle secondaire et l'acétate d'éthyle ou de méthyle.

Les éthers tertbutyliques t.$C_4H_9OCH_3$ 24 et t.$C_4H_9OC_2H_5$ 25 donnent également par scission le chlorure de butyle tertiaire et l'acétate d'éthyle ou de méthyle.

Cette scission peut encore conduire à l'obtention d'halogénures isomères. Ainsi, par scission des méthoxy-2 et méthoxy-3 pentanes 19 et 20, on obtient des mélanges de chloro-2 et chloro-3 pentanes.

Il est également possible de n'obtenir que très peu de chlorure correspondant au groupement ramifié de départ. Ainsi, la scission du méthoxy-2 méthyl-3 butane 21 conduit à 15 % seulement de chloro-2 méthyl-3 butane et à 85 % de chlorure d'amyle tertiaire.

3- Ether benzylique

L'éther benzylique $C_6H_5CH_2OC_2H_5$ 13 est scindé suivant le schéma :

$$C_6H_5CH_2OC_2H_5 \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3COCl} CH_3COOC_2H_5 + \text{résines} + HCl$$

Nous avons vérifié que les résines isolées provenaient de la décomposition, dans nos conditions expérimentales, du chlorure de benzyle formé. En effet, par chauffage en présence de chlorure de zinc, le chlorure de benzyle donne rapidement par réaction de FRIEDEL et CRAFTS, des résines jaunâtres avec un dégagement d'acide chlorhydrique.

Dans ce cas, la scission intervient du côté du groupement le moins donneur d'électrons.

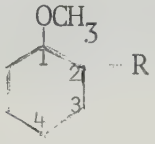
4- Ether-oxyde cyclique

Le chlorure d'acétyle scinde facilement le tétrahydrofuranne pour donner le chloro-1 acétoxy-4 butane. Nous n'avons pu mettre en évidence, par

chromatographie en phase gazeuse qu'un seul produit. D'après l'examen du spectre RMN du produit brut de la réaction, il ne semble pas qu'il apparaisse au cours de cette scission le chloro-2 acétoxy-4 butane.

B- ALCOXYALKYLCYCLOALCANES

Notre étude a porté sur les éthers suivants :
$C_5H_9OCH_3$ 38, $C_6H_{11}OCH_3$ 39, $C_6H_{11}OC_2H_5$ 40, $C_7H_{13}OC_2H_5$ 42.



R = CH_3 en 2 : cis 44, trans 45
en 3 : cis 46, trans 47
en 4 : cis 48, trans 49

R = $t.C_4H_9$ en 4 : cis 50, trans 51

ETHER METHYLIQUE DU MENTHOL 52

Les résultats de ces scissions sont donnés dans le tableau 16.

Avec le chlorure d'acétyle et $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$, nous avons montré qu'un méthoxy ou éthoxycycloalcane est scindé de façon univoque (×) (135) en donnant de l'acétate de méthyle ou d'éthyle et le chlorocycloalcane correspondant ; l'étude stéréochimique de la scission des cis et trans méthoxyalkylcyclohexanes s'est ainsi trouvée simplifiée puisque seule a du être envisagée l'étude structurale des chloroalkylcyclohexanes formés :

Le schéma de réaction est le suivant :

(×) *Notons que la scission par C_6H_5COCl-$ZnCl_2$ du méthoxycyclohexane (136) conduit à 92 % de chlorocyclohexane et 8 % de chlorure de méthyle.*

ETHER-OXYDE		AGENT DE SCISSION	HALOGENURES FORMES
$C_5H_9OCH_3$	38	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$ $CH_3COCl\text{-}SnCl_4$	C_5H_9Cl
$C_6H_{11}OCH_3$	39	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$ $CH_3COCl\text{-}SnCl_4$	$C_6H_{11}Cl$
$C_6H_{11}OC_2H_5$	40	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$ $CH_3COCl\text{-}SnCl_4$	$C_6H_{11}Cl$
$C_7H_{13}OC_2H_5$	42	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	$C_7H_{13}Cl$
cis CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$	44	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	80 % CH_3-1 $C_6H_{10}Cl$ 20 % { 32 % cis CH_3-2 $C_6H_{10}Cl$ 68 % trans CH_3-2 $C_6H_{10}Cl$
trans CH_3-2 $C_6H_{10}OCH_3$	45	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	25 % CH_3-1 $C_6H_{10}Cl$ 75 % { 10 % cis CH_3-2 $C_6H_{10}Cl$ 90 % trans CH_3-2 $C_6H_{10}Cl$
cis CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$	46	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	4,5 % CH_3-1 $C_6H_{10}Cl$ 95,5 % { 61 % cis CH_3-3 $C_6H_{10}Cl$ 39 % trans CH_3-3 $C_6H_{10}Cl$
trans CH_3-3 $C_6H_{10}OCH_3$	47	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	8,5 % CH_3-1 $C_6H_{10}Cl$ 91,5 % { 36 % cis CH_3-3 $C_6H_{10}Cl$ 64 % trans CH_3-3 $C_6H_{10}Cl$
cis CH_3-4 $C_6H_{10}OCH_3$	48	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	67 % cis CH_3-4 $C_6H_{10}Cl$ 33 % trans CH_3-4 $C_6H_{10}Cl$
trans CH_3-4 $C_6H_{10}OCH_3$	49	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	44 % cis CH_3-4 $C_6H_{10}Cl$ 56 % trans CH_3-4 $C_6H_{10}Cl$
cis C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$	50	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	50 % cis t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}Cl$ 50 % trans t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}Cl$
trans C_4H_9-4 $C_6H_{10}OCH_3$	51	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	42 % cis t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}Cl$ 58 % trans t.C_4H_9-4 $C_6H_{10}Cl$
Ether méthylique du menthol	52	$CH_3COCl\text{-}ZnCl_2$	70 % chlorure de menthyle 30 % chloro-4 p. menthane

Tableau 16 - RESULTATS DE SCISSIONS D'ALCOXYALKYLCYCLOALCANES

Comme on peut l'observer sur le tableau 16, la scission de ces composés conduit à la formation de mélanges de chloroalkylcyclohexanes isomères.

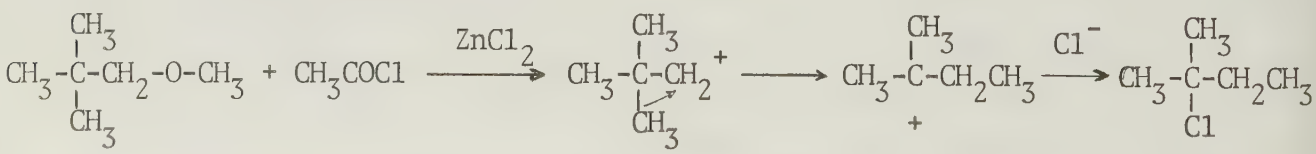
II- DISCUSSION DES RESULTATS

A- ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES ET CYCLIQUES

L'ensemble de nos résultats montre que la scission des éthers-oxydes aliphatiques intervient préférentiellement entre l'atome d'oxygène et le groupement le plus donneur d'électrons.

Contrairement à l'hypothèse couramment admise *(95)*, la scission des éthers-oxydes non ramifiés sur l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène ne peut se faire uniquement par un mécanisme SN_2. Seule, la formation d'un carbocation intermédiaire (×) (ion libre ou sous forme de paires d'ions) susceptible de se transposer en carbocation plus stable, permet d'expliquer la formation d'halogénures isomères. L'orientation de la scission de l'éther benzylique 13 peut être interprétée également facilement si l'on admet qu'elle intervient du côté du groupement le plus stabilisant pour le carbocation formé.

Ainsi, au cours de la réaction de scission des éthers n-butyliques apparait le carbocation $n.C_4H_9^+$ qui subit une transposition partielle en $s.C_4H_9^+$. De même, lors de la scission de l'éther néopentylique 8 le mécanisme suivant parait exclusif puisqu'on observe seulement la formation de chlorure d'amyle tertiaire :

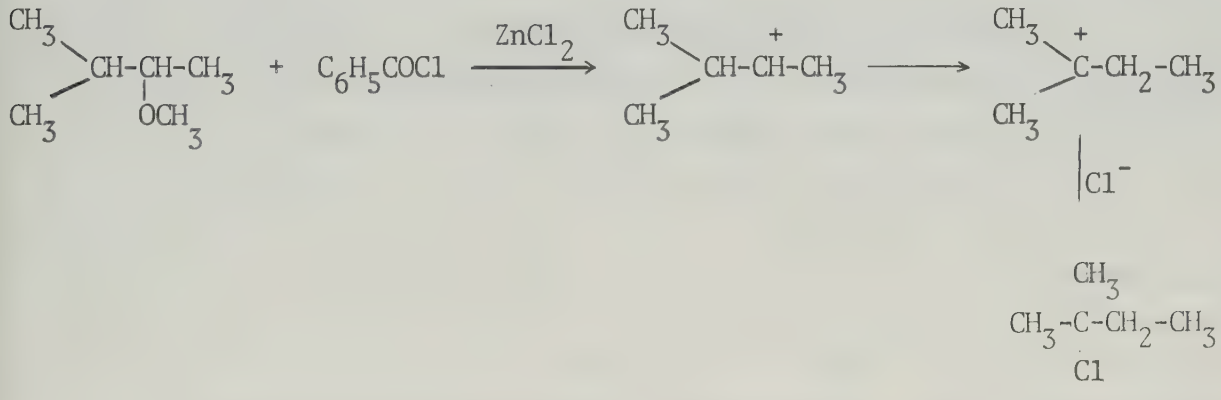


Il en est de même pour la scission des éthers-oxydes ramifiés. Ainsi, lors de la scission des méthoxy-2 et méthoxy-3 pentanes 19 et 20, on obser-

(×) *Il faut signaler qu'au cours de ce travail, nous n'avons jamais mis en évidence la présence d'alcènes susceptibles de se former à partir de cet intermédiaire*

ve la formation de mélanges d'halogénures avec légère prédominance de chlorure correspondant à la structure de l'éther scindé, ce qui peut s'expliquer que par la présence, à l'équilibre, d'ions que l'on peut schématiser :

La scission du méthoxy-2 méthyl-3 butane 21 conduit aussi à la formation prépondérante du chlorure tertamylique suivant :

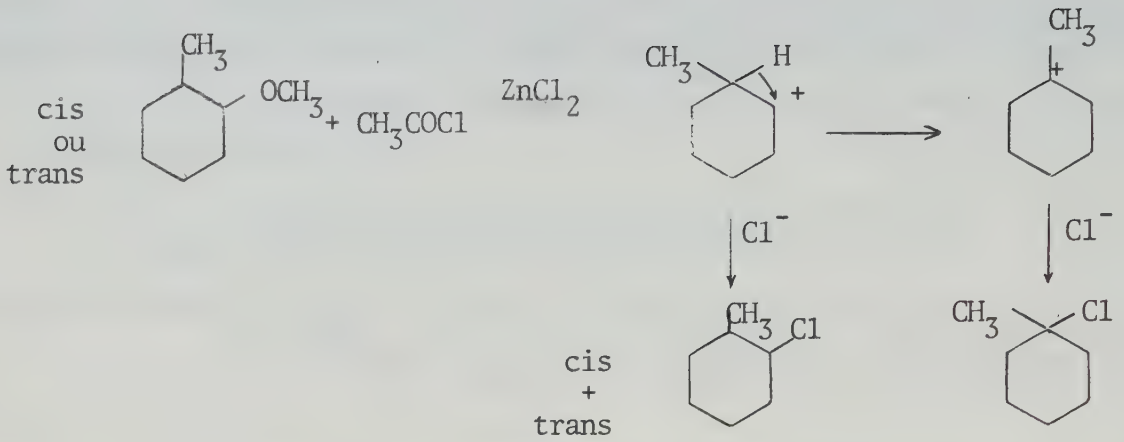


Par contre la scission d'un éther cyclique pourrait passer par l'intermédiaire carbocation mais l'on n'observe pas la formation de produits de transposition de cet ion.

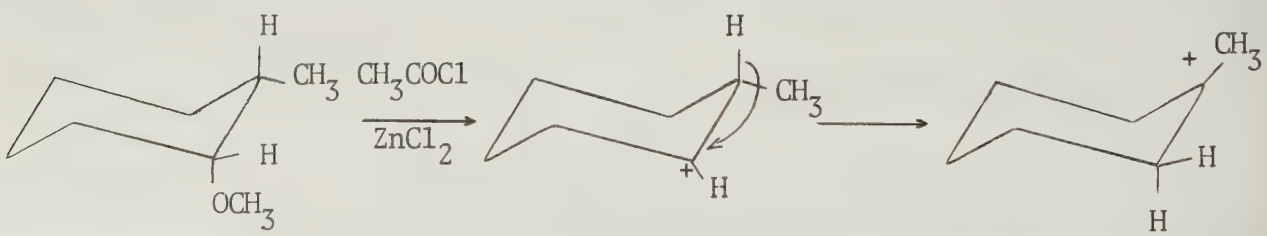
B- ALCOXYALKYLCYCLOALCANES

Nous avons observé que la scission de ces éthers-oxydes ne donne pas un seul chlorure, mais un mélange de chlorures, dont la formation ne semble pouvoir s'interpréter, que si l'on admet comme intermédiaires de réaction des ions carboniums, susceptibles de s'isomériser, au moins partiellement, par migration d'ions hydrures.

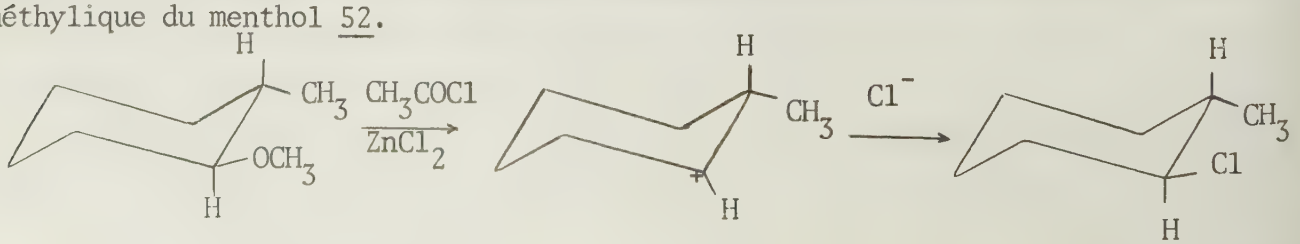
Par exemple, dans le cas des cis et trans méthoxy-2 cyclohexanes 44 et 45, le carbocation secondaire formé s'isomérise partiellement en carbocation tertiaire plus stable ; l'action rapide du nucléophile sur ces ions conduit aux produits de la réaction.



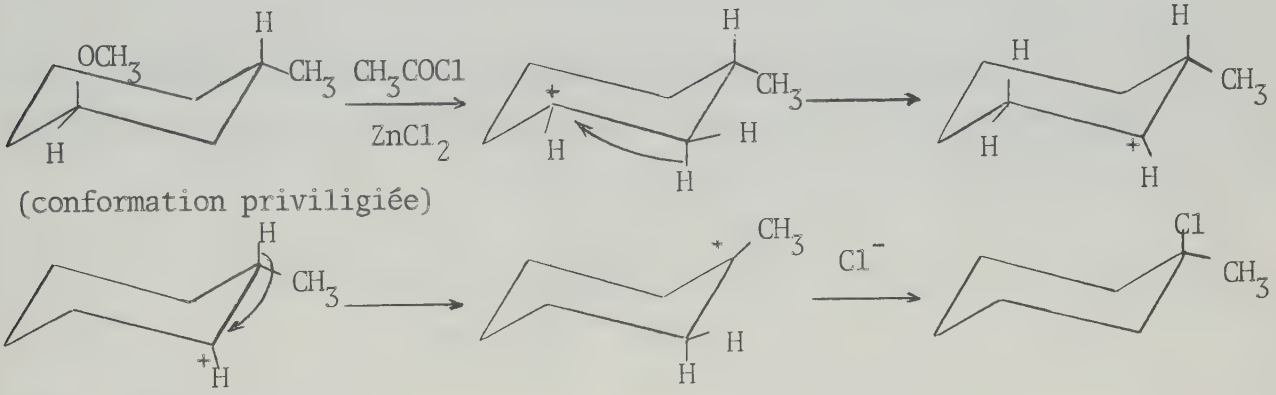
Cependant, la scission d'un éther cis ou d'un éther trans ne doit pas passer rigoureusement par le même intermédiaire puisqu'en général elle ne conduit pas aux mêmes pourcentages des produits de la réaction ; ainsi, dans le cas de la scission des cis et trans méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexanes 44 et 45, les résultats obtenus impliquent, soit que l'ion intermédiaire formé ressemble essentiellement à la molécule dans l'état initial, soit que cet ion reste très associé sous forme de paire d'ions. La facile transposition de l'ion obtenu par scission du cis méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexane 44 peut ainsi s'expliquer par la migration de l'hydrogène axial, donc anti par rapport au groupement OCH_3, pour donner le carbocation tertiaire, comme il apparait sur le schéma ci-dessous où ce composé est représenté dans sa conformation priviligiée :



On peut expliquer de cette manière, que le carbocation obtenu par scission de l'isomère trans ne se transposant pas facilement (pas d'hydrogène en anti du groupement partant) donne donc préférentiellement le trans chloro-1 méthyl-2 cyclohexane. Un raisonnement analogue explique la scission de l'éther méthylique du menthol 52.



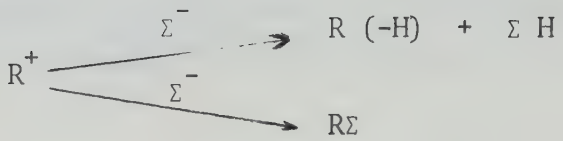
La formation de chloro-1 méthyl-1 cyclohexane obtenu en plus grand pourcentage lors de la scission du trans méthoxy-1 méthyl-3 cyclohexane 47 que lors de celle de l'isomère cis 46, peut également s'expliquer par une plus grande facilité de transposition par migration d'hydrure de l'ion formé à partir de 47 :



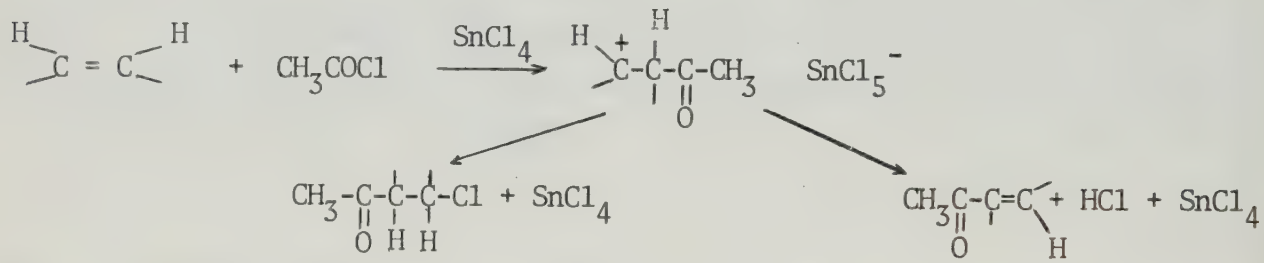
Il faut toutefois noter qu'au cours de cette scission, il ne se forme pas de chloro-2 méthyl-2 cyclohexane. Ce résultat est à rapprocher de celui observé en série trans décalinique où l'halogénation des décalols-2 *(137)* par $SOCl_2$, suivant un mécanisme vraisemblablement de type SN_1, conduit à la formation d'un mélange de chloro-9 décaline et de chloro-2 décaline, la formation de chloro-1 décaline n'ayant pas été observée.

D'une manière générale, la scission des cis et trans méthoxy-1 alkyl-3 cyclohexanes 46 et 47 et méthoxy-1 alkyl-4 cyclohexanes 48, 49, 50, 51 conduit, dans les conditions de la réaction, à une légère prédominance en chlorure de même configuration que l'éther-oxyde de départ.

Ces réactions de scission peuvent présenter un grand intérêt en synthèse organique, notamment lorsqu'on veut préparer des trans chloro-1 alkyl-2 cyclohexanes, puisque, comme on l'a vu précédemment, la scission du trans méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexane 45 et de l'éther méthylique du menthol 52, conduit au chlorure avec rétention de configuration, le taux de rétention pouvant varier entre 90 et 100 %. De plus, les rendements en chlorures obtenus par scission sont élevés (de l'ordre de 80 %). Nous n'avons jamais observé la formation de carbures éthyléniques, cycloalcènes ou alkylcyclohéxènes, alors que lorsqu'on est en présence d'un mécanisme par carbocation, intervient la compétition élimination-substitution :

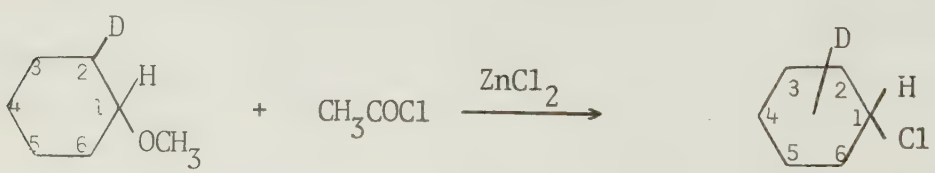


Nous n'avons pas mis en évidence de produits d'addition du chlorure d'acide, en présence de catalyseur, sur l'éthylénique qui aurait pu se former *(138)*, réaction dont le schéma est le suivant :



Ce résultat est intéressant, car il a été montré dans la série des éthers de stéroides *(139)*, que la scission de ces composés par le chlorure d'acétyle en présence d'un autre catalyseur (Et_2O, BF_3), d'une part n'est pas univoque, d'autre part, conduit à une fraction importante de produits d'élimination.

Cette scission, qui ne peut cependant constituer une méthode générale de préparation des stéréoisomères purs des chloroalkylcyclohexanes, peut être utilisée lorsque l'halogénation par les réactifs classiques ($SOCl_2$, PCl_5, HCl, etc...) conduit à de très mauvais rendements en chlorures. Au laboratoire, elle a pu être utilisée à la préparation du chlorocyclohexane deutérié *(140)*, par scission du méthoxycyclohexane β deutérié suivant :



La répartition du deutérium dans le chlorure de cyclohexyle a pu être évaluée ; il a été montré *(141)* que cette réaction s'accompagne d'une légère perte en deutérium (6,7 %) et qu'il y a migration du deutérium sur les autres sommets du cycle. On trouve en effet 6,88 % de deutérium sur le sommet 1, 65,14 %

sur les deux sommets 2 et 6, le reste soit 27,98 % étant réparti sur les sommets 3,5 et 4, cette détermination confirmant l'état intermédiaire proposé, soit le passage par un carbocation.

CHAPITRE III

MECANISME ET ETUDE CINETIQUE DE LA SCISSION DES ETHERS-OXYDES

La plupart des travaux consacrés à l'étude des vitesses des réactions de dérivés fonctionnels d'acides organiques avec des éthers-oxydes, concernent l'acétolyse des éthers benzyliques dans l'anhydride acétique, en présence d'acide perchlorique anhydre en solution dans l'acide acétique *(106)*. Le réactif est vraisemblablement dans ce cas le perchlorate d'acétyle *(142)*. La coupure de quelques éthers aliphatiques par le même réactif a fait l'objet d'une publication récente *(109)*. La vitesse de rupture des éthers cycliques par le chlorure d'acétyle, en présence de $SnCl_4$, a été abordée par S. SAKAI *(143)*. La coupure des éthers aliphatiques dans les mêmes conditions n'a pas été envisagée.

Notre intention a été de préciser la réactivité des éthers-oxydes aliphatiques vis-à-vis de l'acylation par CH_3COCl-$SnCl_4$, en fonction de leur structure et de leur basicité et de comparer cette réactivité à celle des éthers-oxydes cycliques.

Dans une première partie, nous rappellerons les mécanismes de l'acylation des éthers-oxydes aliphatiques et cycliques qui ont été proposés et nous donnerons, dans chaque cas, une expression de la vitesse de réaction.

Puis, nous présenterons les résultats obtenus, en étudiant les facteurs susceptibles d'influer sur la vitesse de la réaction.

Dans une dernière partie, nous présenterons une évaluation qualitative de la réactivité de ces composés et discuterons plus spécialement l'existence de corrélations structure-réactivité et basicité-réactivité. Nous donnerons une interprétation des résultats relatifs aux cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4

cyclohexanes et indiquerons enfin le mécanisme qui nous semble le plus probable.

I- MECANISME DE L'ACYLATION DES ETHERS-OXYDES - LOIS DE VITESSE

A- MECANISME

Le mécanisme de l'acylation des éthers-oxydes a été proposé par R. L. BURWELL *(95)*. Trois étapes doivent intervenir :

Etape 1

En présence d'un acide de Lewis MX_n, le chlorure d'acide R'COX peut être complexé *(144)*, en général rapidement :

- soit par l'atome d'oxygène

$$R'-C\overset{O}{\underset{X}{=}} + MX_n \longrightarrow R'-\underset{X}{C} = O^{\delta+}\ldots MX_n^{\delta-} \longleftrightarrow R'-\overset{\delta+}{\underset{X}{C}}-O\ldots MX_n^{\delta-}$$

- soit par l'atome d'halogène

$$R'-C\overset{O}{\underset{X}{=}} + MX_n \longrightarrow R'-\underset{O}{\overset{\delta+}{C}}-X\ldots MX_n^{\delta-}$$

- soit sous forme de paire d'ions $R'-\overset{+}{C}O$ et MX_{n+1}^{-} (×)

La complexation dépend fortement de la nature de l'acide de Lewis MX_n.

(×) *L'ion acylium CH_3CO^+ peut être mis en évidence par spectrographie infrarouge et Raman. En effet les spectres de vibration de solutions d'halogénures d'acétyle en présence d'halogénures métalliques (bore, antimoine) présentent une bande intense à 2310-2295 cm^{-1} attribuée à $\nu(-\overset{+}{C}=O)$ (145).*

Le complexe peut également être :

- soit du type 1/1 : $R'-C\overset{O}{\underset{X}{<}}, MX_n$

- soit du type 1/2 : $R'-C\overset{O}{\underset{X}{<}}, 2MX_n$

Pour ces raisons, la nature exacte de l'espèce réactive ne peut toujours être élucidée ; aussi, lorsque l'acide de Lewis est le tétrachlorure d'étain, nous ne préciserons pas la nature du complexe avec le chlorure d'acétyle et nous écrirons qu'il est de type 1/1, formé à partir de l'équilibre suivant :

$$CH_3-C\overset{O}{\underset{Cl}{<}} + SnCl_4 \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COCl...SnCl_4 \qquad K_1 = \frac{k_1}{k'_1}$$

En fait, le chlorure d'acide n'est pas seul à complexer l'acide de Lewis. L'ether-oxyde ROR, présent dans le milieu, intervient par sa basicité qui peut être importante par rapport à celle du chlorure d'acide, pour donner des complexes qui peuvent être soit de type 1/1 (MX_n,ROR), soit de type 1/2 (MX_n,2ROR) *(146)*.

Etape 2

La deuxième étape de la réaction est la formation rapide d'un sel d'oxonium avec la molécule d'éther-oxyde ; avec l'éther symétrique, nous aurons l'équilibre :

$$CH_3COCl...SnCl_4 + ROR \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \overset{+}{O}-C-CH_3 \\ \diagup \quad \| \\ R \quad O \end{matrix} SnCl_5^- \qquad K_2 = \frac{k_2}{k'_2}$$

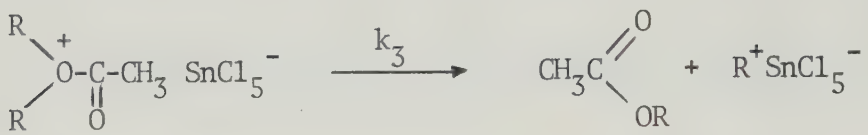
La formation d'ions oxoniums analogues a été signalée par F. SEEL *(147)*, lors de l'action à basse température du fluorure d'acétyle sur l'éther éthylique en présence de BF_3 et par F. KLAGES *(148)* qui, par action à

basse température du chlorure d'acétyle en solution dans le chlorure de méthylène sur l'éther éthylique en présence de $SbCl_5$, a mis en évidence et isolé sous forme d'un solide cristallisé l'oxonium $CH_3COO(C_2H_5)_2^+ SbCl_6^-$.

Etape 3

La scission de l'éther-oxyde peut alors intervenir suivant une étape qui déterminerait la vitesse de la réaction, avec rupture de la liaison O-C :

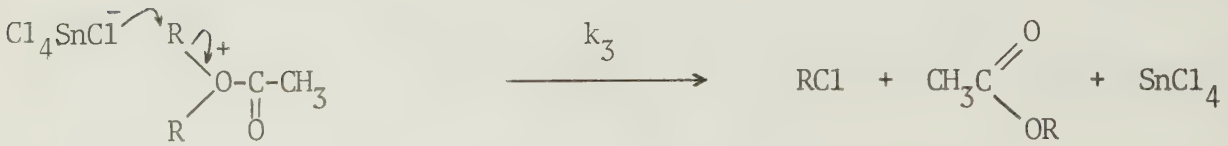
- soit par mécanisme unimoléculaire ou de type SN_1



Le carbocation R^+ formé réagissant très rapidement avec le nucléophile présent dans le milieu ($SnCl_5^-$ ou encore CH_3COCl) pour donner l'halogénure correspondant.

- soit par attaque nucléophile de l'oxonium, par le chlorure d'acide, ou l'ion $SnCl_5^-$ suivant une réaction de type SN_2 :

ou

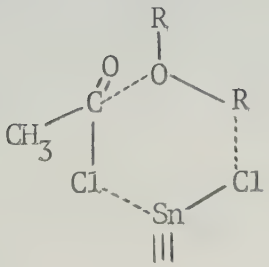


R.L. BURWELL *(95)* admettait que la scission pouvait être monomoléculaire ou bimoléculaire suivant la nature de l'éther-oxyde, la scission des éthers aliphatiques à chaines linéaires intervenant par un processus bimoléculaire, celle des éthers aliphatiques à chaines ramifiées sur l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène par un processus monomoléculaire.

En fait, d'après les résultats du chapitre précédent, nous pouvons dire que si la scission des éthers à chaînes ramifiées semble bien intervenir par un mécanisme par carbocation ou paire d'ions, il semble bien qu'il soit de même pour les éthers à chaînes linéaires.

La nature des produits obtenus lors de la scission d'éthers cycliques pourrait laisser supposer que l'on se trouve en présence d'une réaction bimoléculaire : attaque nucléophile de l'oxonium au niveau du carbone en α de l'oxygène de l'éther. Nous reviendrons par la suite sur ce problème.

Signalons qu'un mécanisme faisant apparaître un état de transition cyclique à six centres a bien été suggéré *(149) (150)* (schéma ci-contre) mais un tel mécanisme doit être rejeté, au moins dans le cas de la scission des éthers-oxydes aliphatiques et des alcoxyalkylcyclohexanes, car il ne peut expliquer l'isomérisation des halogénures observée.



B- LOIS DE VITESSE

Aux mécanismes proposés doivent correspondre des lois de vitesse différentes que nous allons établir.

Si l'équilibre correspondant à l'étape 1 est rapidement atteint, la constante d'équilibre K_1 est donnée en fonction des concentrations par la relation :

$$K_1 = \frac{(CH_3COCl...SnCl_4)}{(CH_3COCl)\ (SnCl_4)}$$

S'il en est de même de l'étape 2, formation du sel d'oxonium, la constante K_2 sera :

$$K_2 = \frac{(CH_3COOR_2^{+}\ SnCl_5^{-})}{(CH_3COCl...SnCl_4)\,(ROR)}$$

La concentration en sel d'oxonium sera alors égale à :

$$(CH_3COOR_2^+ SnCl_5^-) = K_1K_2(ROR)\ (CH_3COCl)\ (SnCl_4)$$

Nous distinguerons donc deux cas, celui de la réaction monomoléculaire et celui de la réaction bimolécualire.

Nous désignerons par a, b et c respectivement les concentrations initiales en éther-oxyde, chlorure d'acide et chlorure stannique. Elles seront exprimées en $mole.l^{-1}$.

a-x concentration en éther-oxyde au temps t
b-x concentration en chlorure d'acide au temps t
x concentration en chlorure d'alkyle ou ester formé au temps t

1- Réaction monomoléculaire

Si l'étape 3 de constante de vitesse k_3 contrôle la vitesse de la réaction, celle-ci sera donnée par la relation :

$$v = k_3\ (CH_3COOR_2^+\ SnCl_5^-) = k_3K_1K_2\ (ROR)\ (CH_3COCl)\ (SnCl_4)$$
$$\text{ou } v = k_3K_1K_2\ (a-x)\ (b-x)c$$

La loi expérimentale de vitesse doit en fait être moins simple si l'on tient compte de l'effet inhibiteur dû à la complexation du catalyseur $SnCl_4$ avec l'éther-oxyde. Nous admettrons que ce complexe ne peut réagir avec le chlorure d'acide, soit pour conduire au sel d'oxonium, soit pour donner en une seule étape les produits de la réaction. Dans nos conditions expérimentales (a#100c), ce complexe est vraisemblablement de type 1/2, soit $SnCl_4$, 2ROR. Bien que l'on ait montré que seuls sont stables les complexes d'éthers cycliques *(150)* et de l'éther diéthylique *(152)* avec $SnCl_4$ et que les complexes des autres éthers-oxydes aliphatiques avec $SnCl_4$ sont peu stables, par suite de l'empêchement stérique crée par les substituants liés à l'atome d'oxygène, nous admettrons qu'un tel complexe peut en général se former. Par suite des concentrations utilisées, il retiendra une faible proportion d'éther-oxyde mais une proportion plus importante de catalyseur $SnCl_4$.

Soit K la constante d'équilibre du complexe entre l'éther-oxyde et $SnCl_4$:

$$2ROR + SnCl_4 \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} SnCl_4, 2ROR$$

Sa valeur est donnée par la relation :

$$K = \frac{(SnCl_4, 2ROR)}{(SnCl_4)\ (ROR)^2}$$

La concentration du catalyseur libre ou ($SnCl_4$ *libre*) vérifie la relation suivante :

$$c = (SnCl_4\ libre) + (SnCl_4, 2ROR) + (CH_3COCl...SnCl_4) + (CH_3COOR_2^+ SnCl_5^-) + (SnCl_5^-)$$

Les trois dernières concentrations n'intervenant que faiblement peuvent être négligées si bien que l'on a la relation :

$$c = (SnCl_4\ libre) + (SnCl_4, 2ROR) = (SnCl_4\ libre) + K(SnCl_4\ libre)\ (ROR)^2$$

Dans ces conditions, la concentration ($SnCl_4$ *libre*) devient :

$$(SnCl_4\ libre) = \frac{c}{1 + K(ROR)^2} = \frac{c}{1 + K(a-x)^2}$$

et l'équation de vitesse :

$$v = \frac{k_3 k_1 k_2 (a-x)\ (b-x)\ c}{1 + K(a-x)^2}$$

et en posant $k = k_3 K_1 K_2$:

$$v = \frac{k(a-x)\ (b-x)\ c}{1 + K(a-x)^2}$$

Cette équation de vitesse, valable dans le cas d'un éther symétrique, l'est également dans le cas des éthers dissymétriques lorsqu'il n'y a rupture que d'une seule liaison O-C. Il faudrait sinon, tenir compte de la constante k_4 de rupture de la deuxième liaison O-C .

La constante K_1 est la même pour toutes les scissions d'éthers-oxydes. Nous ne disposons d'aucun renseignement sur la valeur des constantes K et K_2.
On peut cependant concevoir qu'il existe un parallélisme étroit entre la constante K_2 et la constante K et que ces constantes varieront relativement peu d'un composé à l'autre, si bien que les variations de k ou de la vitesse de réaction traduiraient surtout celles de la constante k_3 qui exprime pour un éther-oxyde la facilité de rupture du chaînon C-O-C.

2- Réaction bimoléculaire

Si l'on admet que le nucléophile qui attaque l'oxonium est le chlorure d'acide, la vitesse de cette réaction devrait être celle de l'étape 3, soit :

$$v = k_3 \, (CH_3COOR_2^{+}SnCl_5^{-})(CH_3COCl) = k_3K_1K_2(ROR)(CH_3COCl)^2(SnCl_4) \qquad \text{ou}$$

$$v = k_3K_1K_2(a-x)(b-x)^2c$$

et tenant compte de la complexation $SnCl_4$ - éther-oxyde, l'expression de la vi-

REMARQUE

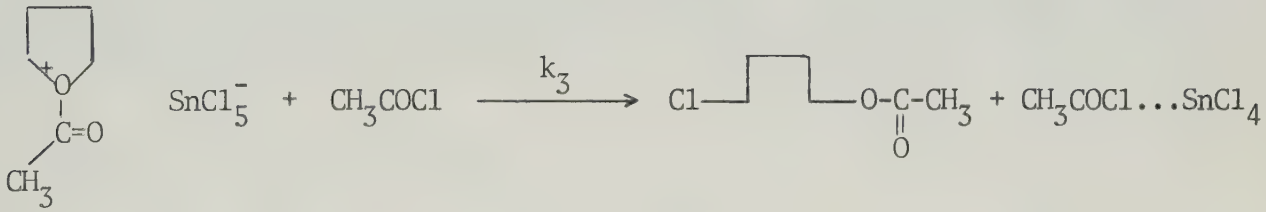
Nous avons négligé, dans ces calculs, la concentration du catalyseur $SnCl_4$ qui pourrait être retenu par formation d'un complexe avec l'ester formé (153). Comme cette complexation peut intervenir, provoquant un ralentissement de la réaction principale, nous considérerons par la suite que seule aura un sens l'étude de la vitesse dans la première moitié de la réaction.

tesse devrait être :

$$v = \frac{k_3 K_1 K_2 (a-x)\ (b-x)^2 c}{1 + K(a-x)^2}$$

En fait, le cas des réactions bimolécualires avait été envisagé par S. SAKAI *(143)* lors de la coupure du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne et de leurs dérivés substitués sur l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène, mais l'auteur n'aboutit pas dans ce cas à cette dernière expression de la vitesse.

Il considère que l'étape qui détermine la vitesse est l'attaque nucléophile de l'ion oxonium par le chlorure d'acide, comme par exemple pour le THF :



La vitesse est donnée par la relation $v = k_3(\text{oxonium})(CH_3COCl)$. Mais il admet un état stationnaire cinétique de la concentration de l'oxonium ($\frac{d}{dt}(\text{oxonium}) = 0$) et tenant compte de la complexation de l'éther avec $SnCl_4$, il obtient les expressions suivantes :

- lorsque la tendance à la rupture du cycle est faible ($k_3/k_2 \# 0$)

$$v = \frac{k_3 K_2\ (a-x)\ (b-x)\ c}{1 + K_2\ (a-x)}$$

- lorsque la réactivité des composés étudiés est importante ($k_3/k_2 \neq 0$)

$$v = \frac{k_3 K_2\ c(a-x)(b-x)}{1 + K_2\ (a-x) + K'\ (a-x)^2}$$ où K' est une constante

Dans le cas où le nucléophile est l'ion $SnCl_5^-$, l'expression de

la vitesse de réaction devrait être identique à celle donnée pour un processus monomoléculaire soit :

$$v = \frac{k_3 K_2 K_1 (a-x)(b-x)\ c}{1 + K\ (a-x)^2}$$

II- PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié la coupure par le chlorure d'acétyle de quelques éthers aliphatiques et cycliques en solution dans le dichloro-1,2 éthane. Nous avons, pour cela, utilisé comme catalyseur le chlorure stannique qui a l'avantage, par rapport au chlorure de zinc, d'être très soluble dans le solvant utilisé.

Nous pensions au début de cette étude pouvoir évaluer avec précision l'ordre global de la réaction ainsi que les ordres partiels, calculer les constantes de vitesse, et que ces déterminations nous permettraient de confirmer les mécanismes proposés.

En fait, il nous est très vite apparu que les cinétiques de ces réactions étaient d'une grande complexité puisque l'on observait des variations des constantes cinétiques expérimentales en fonction des concentrations initiales. Ces variations nous ont paru liées à la formation de complexes entre $SnCl_4$ et les divers éthers-oxydes étudiés, contrairement aux résultats antérieurs relatifs à la stabilité de ces complexes *(152)*. Les constantes d'équilibre K relatives à la formation de complexes avec nos composés n'ont pu être déterminées dans le solvant utilisé. On peut cependant accéder par le calcul à la constante de vitesse de réaction k sans connaître K. En effet si l'on admet que la vitesse de réaction est donnée par la relation $v = \frac{k\ (a-x)\ (b-x)\ c}{1 + K\ (a-x)^2}$, la vitesse initiale sera $v_0 = \frac{k\ a\ b\ c}{1 + Ka^2}$. Il suffit théoriquement de deux manipulations, en faisant varier a et b, pour calculer k et K. En fait, cette méthode de calcul qui nécessite la mesure des vitesses initiales est assez imprécise et lorsque nous l'avons utilisée, nous n'avons obtenu que des valeurs approchées de k et K.

Nous avons tout d'abord déterminé les conditions opératoires optimales, c'est-à-dire, choisi les quantités de catalyseur à utiliser et recher-

ché la température la plus adéquate, puis nous nous sommes limités à l'évaluation des ordres partiels de réaction afin d'en tirer des conclusions par rapport aux mécanismes envisagés. Enfin, nous avons effectué les scissions d'un certain nombre d'éthers-oxydes dans des conditions sensiblement identiques, afin d'avoir une évaluation quantitative de la réactivité de ces composés.

A- CONDITIONS OPERATOIRES

Nous avons suivi l'avancement de la réaction en déterminant la concentration du chlorure d'acide n'ayant pas réagi au temps t (voir partie expérimentale).

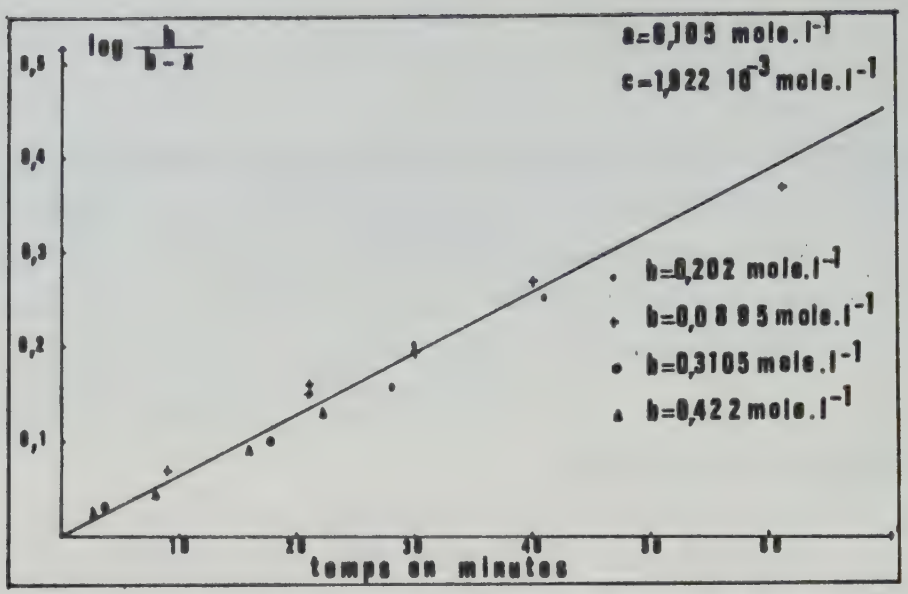
Nous avons fait varier la concentration en $SnCl_4$, les autres concentrations initiales étant constantes. Nous avons pu ainsi vérifier que la vitesse de rupture d'une liaison C-O-C croît linéairement avec la concentration du catalyseur, dans le domaine de concentrations utilisées ($0,01$ mole.$l^{-1} < c < 0,001$ mole.l^{-1}). Nous avons observé pour la plupart des éthers-oxydes, une vitesse de réaction élevée, même en présence d'une très faible concentration du catalyseur ; par contre les éthers aliphatiques linéaires ne réagissent qu'en présence d'une concentration plus importante de catalyseur.

Aussi en général, de façon à pouvoir suivre aisément le cours de la réaction, il est nécessaire d'opérer avec $c < 3.10^{-3}$ mole.l^{-1}. Il est également indispensable de choisir convenablement la température de la réaction comme le montre le tableau 17. Pour la plupart des éthers-oxydes, elle ne doit pas être supérieure à 40°C. Les concentrations en chlorure d'acide et éther-oxyde sont choisies entre 0,05 et 0,5 mole.l^{-1}.

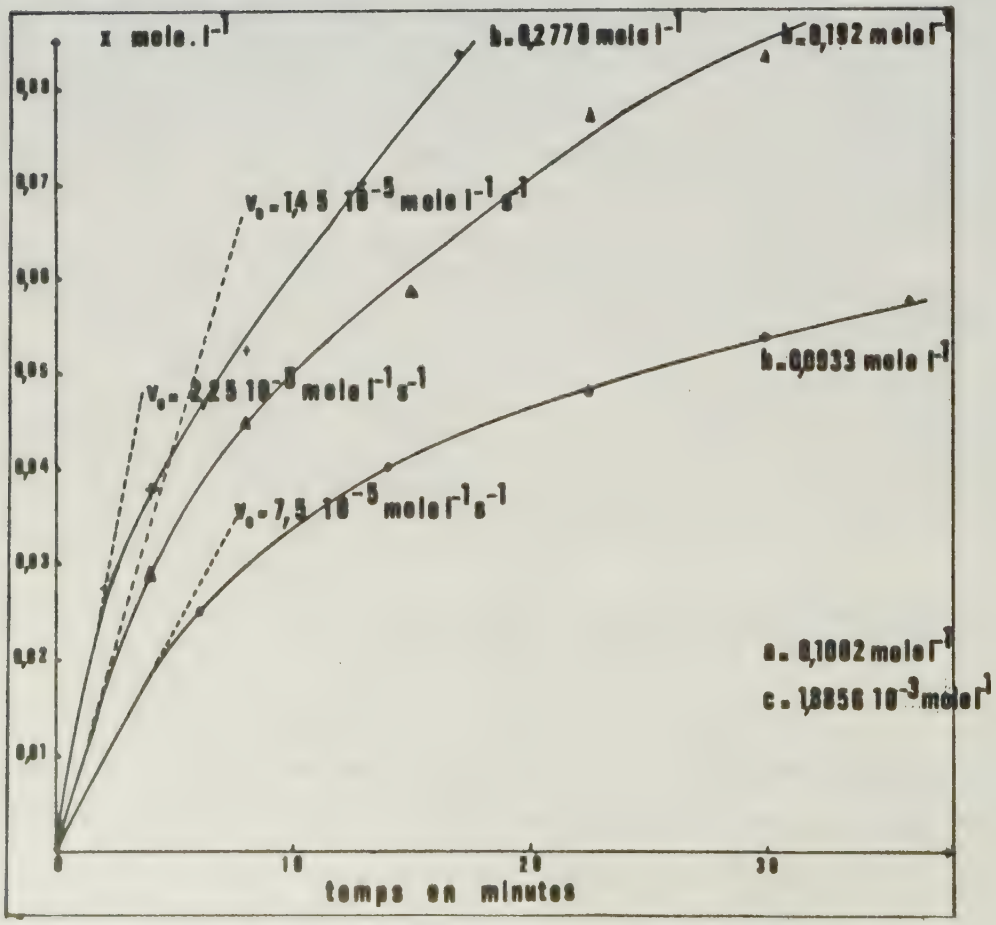
B- DETERMINATION DES ORDRES DE REACTIONS

Nous avons calculé les ordres partiels α, en utilisant la méthode des concentrations initiales partielles constantes. Pour cela nous avons appliqué la relation qui résulte d'une extrapolation au temps t = 0.

$$\alpha = \frac{\log \frac{v_i}{v'_i}}{\log \frac{a_o - x_i}{a'_o - x_i}} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{\log \frac{v_o}{v'_o}}{\log \frac{a_o}{a'_o}} \qquad \text{(concentrations b et c constantes)}$$



Graphique 7 CINETIQUE DE SCISSION A 40° DU T.H.F. PAR CH_3COCl-$SnCl_4$ DANS LE DICHLORO-1,2 ETHANE
Influence de la concentration en chlorure d'acide



Graphique 8 CINETIQUE DE SCISSION A 25° DE $sC_4H_9OC_2H_5$ PAR CH_3COCl-$SnCl_4$ DANS LE DICHLORO-1,2 ETHANE
Influence de la concentration en chlorure d'acide

Seules, les vitesses initiales ont en effet un sens et peuvent être utilisées comme données cinétiques, car le milieu réactionnel est ensuite perturbé par des composés qui sont des bases vis-à-vis du catalyseur (éthers-oxydes, acétates).

1- Ordre partiel par rapport au chlorure d'acide

Cette méthode appliquée au chlorure d'acétyle, dans le cas de quelques éthers aliphatiques, donne un ordre de réaction sensiblement égal à 1, comme le montre le graphique 8 pour l'éther s.$C_4H_9OC_2H_5$ 15.

De même, pour les éthers cycliques, cet ordre est égal à 1. Nous l'avons vérifié pour le tétrahydrofuranne (graphique 7), dont la vitesse de réaction est, comme nous le verrons plus loin, sensiblement indépendante de la concentration du THF, en portant la valeur de log b/b-x en fonction du temps: nous obtenons une droite dont la pente est indépendante de b.

2- Ordre partiel par rapport à l'éther-oxyde

Nous nous limiterons là aux cas des deux éthers aliphatiques, t.$C_4H_9OC_2H_5$ 25 et s.$C_4H_9OC_2H_5$ 15 et du THF.

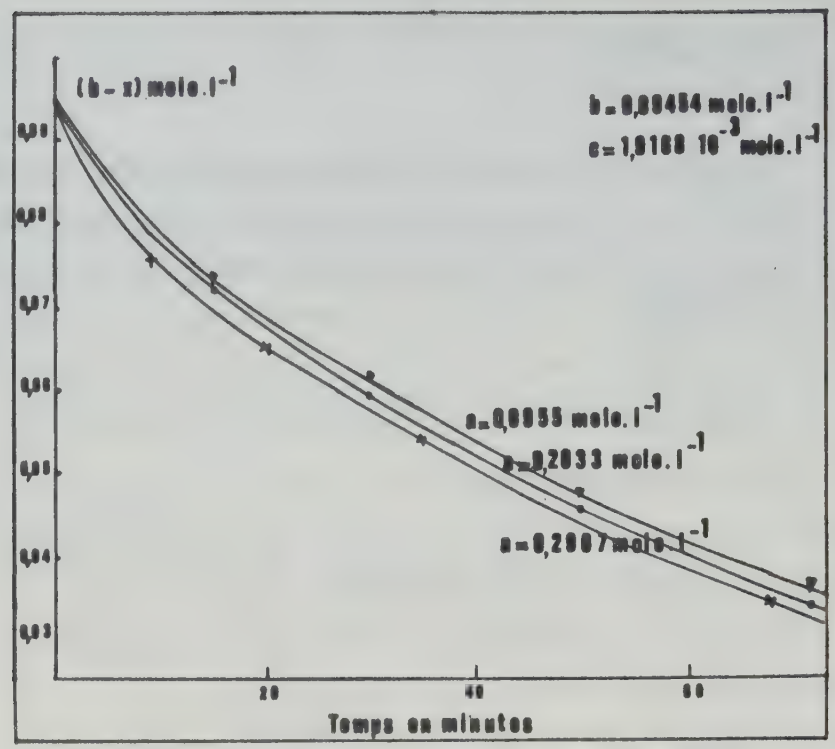
-t.$C_4H_9OC_2H_5$-

Etant donné la grande réactivité de ce composé, cet ordre est déterminé à la température de 5°C. Nous observons comme le montre le graphique 10, une très grande inhibitition de la vitesse de réaction lorsque la concentration initiale de l'éther-oxyde augmente, qui ne peut s'expliquer que par un ordre de réaction négatif. L'application de la formule précédente conduit effectivement à un ordre voisin de -0,7.

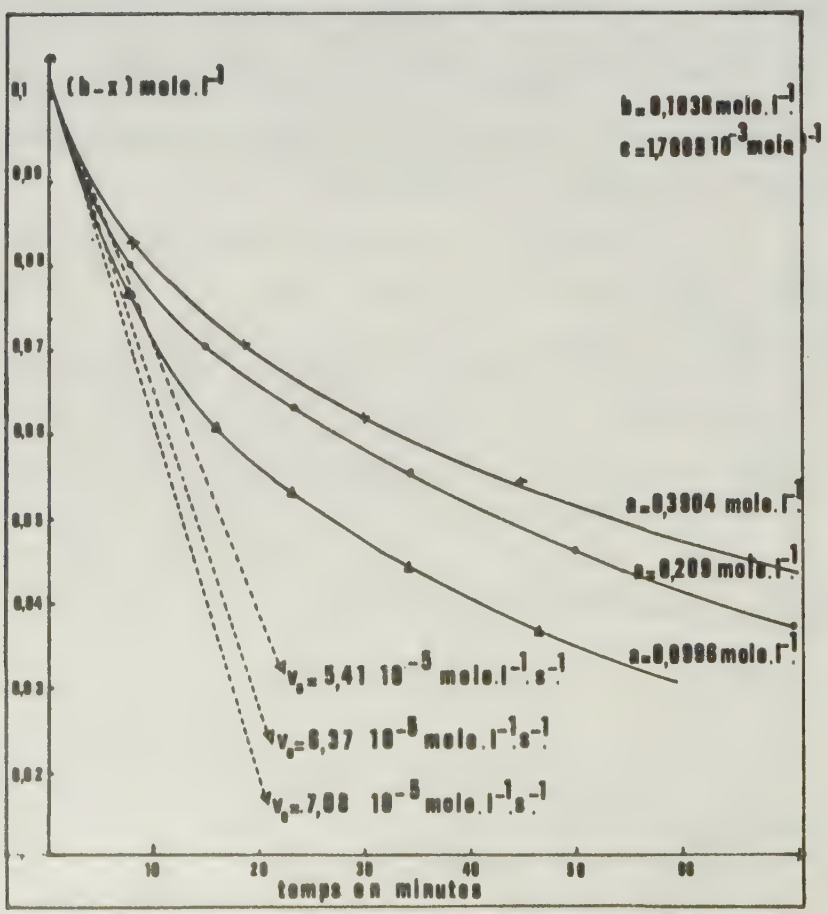
-s.$C_4H_9OC_2H_5$-

Comme dans le cas précédent, la vitesse de réaction, mesurée ici à la température de 25°C, diminue, comme le montre le graphique 11, lorsque la concentration initiale de l'éther augmente.

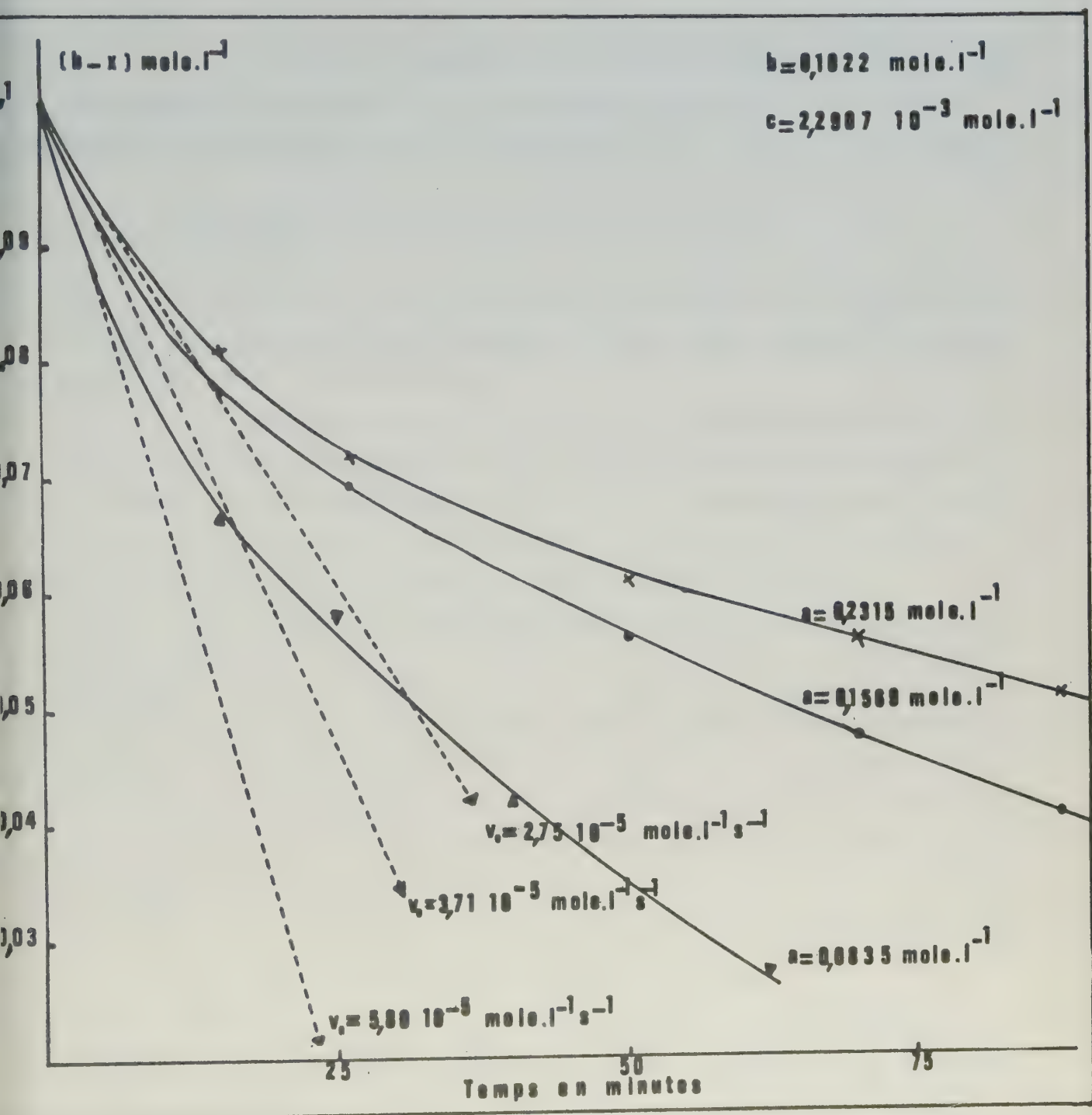
La détermination des vitesses initiales conduit à un ordre de réaction voisin de -0,2.



Graphique 8 CINETIQUE DE SCISSION A 40° DU T.H.F. PAR CH_3COCl-$SnCl_4$ DANS LE DICHLORO-1,2 ETHANE
Influence de la concentration en T.H.F.



Graphique 11 CINETIQUE DE SCISSION A 25° DE L'ETHER $sC_4H_9OC_2H_5$ PAR CH_3COCl-$SnCl_4$ DANS LE DICHLORO-1,2 ETHANE
Influence de la concentration en $sC_4H_9OC_2H_5$



Graphique 18 CINETIQUE DE SCISSION A 58° DE L'ETHER $tC_4H_9OC_2H_5$ PAR $CH_3COCl-SnCl_4$ DANS LE DICHLORO-1,2 ETHANE
Influence de la concentration en $tC_4H_9OC_2H_5$

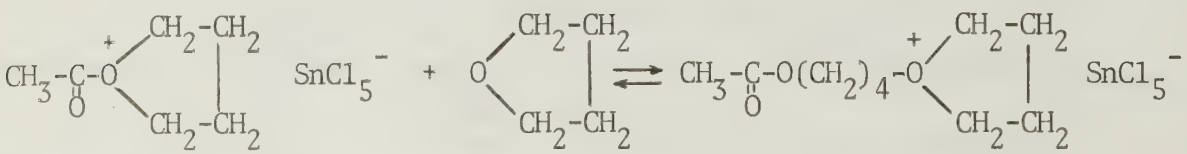
-THF-

Nous avons constaté, comme S. SAKAI *(143)*, que la vitesse de réaction à 40°C augmente très légèrement avec la concentration du THF.(graphique 9).

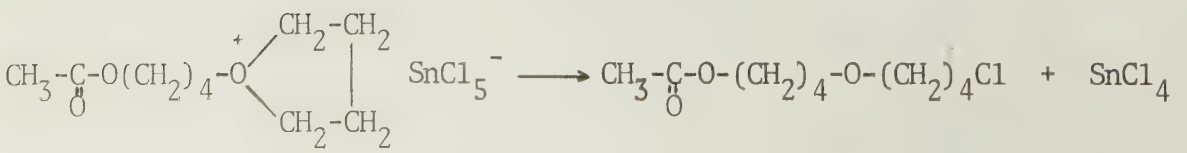
En première approximation, nous avons alors admis une loi de vitesse $v = k'(b-x)c$, où k' serait une fonction de la concentration en éther-oxyde. A partir de la droite obtenue en portant log b/b-x en fonction du temps, nous avons calculé k' pour diverses concentrations initiales du THF, soit :

$a = 0{,}0955$ mole.l^{-1}	$k' = 117\ 10^{-3}$ $mole^{-1}.l.s^{-1}$
$a = 0{,}2033$ mole.l^{-1}	$k' = 127\ 10^{-3}$ $mole^{-1}.l.s^{-1}$
$a = 0{,}2907$ mole.l^{-1}	$k' = 133{,}75\ 10^{-3}$ $mole^{-1}.l.s^{-1}$

Portant ensuite sur un graphique, les valeurs de log k' en fonction de log a, nous avons obtenu une droite de pente égale à 0,116, valeur qui représente l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'éther. Dans ces calculs, nous avons considéré que l'éther est seulement scindé, et négligé la polymérisation du tétrahydrofuranne laquelle, contrairement à ce qu'affirme S. SAKAI *(143)* intervient de manière très sensible lorsque la concentration en THF croît par rapport à la concentration en chlorure d'acide (comme nous avons pu le vérifier par chromatographie du mélange réactionnel). La formation de ce polymère intervient alors *(154) (155)* par attaque nucléophile de type SN_2 d'une molécule de THF sur l'atome de carbone en α de l'oxygène du sel d'oxonium, suivant le schéma :



La terminaison de chaine intervenant suivant le processus :



Lorsque la concentration en THF est environ trois fois supérieure à celle du chlorure d'acide, il se forme à peu près 15 % de ce dernier composé et 85 % de chloro-1 acétoxy-4 butane.

3- Commentaire des résultats

Tous nos résultats peuvent s'interpréter pour les éthers aliphatiques, comme pour les éthers cycliques, à partir de l'expression cinétique proposée pour l'étape 3 monomoléculaire.

L'inhibition de la vitesse de réaction, par augmentation de la concentration des éthers-oxydes, semble assez générale, et a également été observée dans le cas d'un alcoxycyclohexane tel que $C_6H_{11}OCH_3$ 40. Cette vitesse peut également être abaissée par addition au milieu réactionnel d'un éther extrêmement peu réactif, mais pouvant se complexer avec le catalyseur.

Cependant, il ne semble pas que l'expression cinétique de la vitesse, proposée pour les éthers aliphatiques très réactifs, soit totalement satisfaisante. En effet, l'accroissement de l'inhibition lorsqu'on passe du tétrahydrofuranne à l'éther $t.C_4H_9OC_2H_5$, ne peut, d'après les résultats précédents, s'expliquer par une plus grande facilité de formation du complexe $SnCl_4^-$ éther-oxyde avec ce dernier composé. L'ordre de croissance des constantes d'équilibre que nous avons observé vis-à-vis du proton (voir page 70-71) devrait être sensiblement le même vis-à-vis de $SnCl_4$, c'est-à-dire :

$$s.C_4H_9OC_2H_5 < t.C_4H_9OC_2H_5 < THF$$

Dans l'établissement de l'expression cinétique de la vitesse de réaction d'un éther-oxyde très réactif (valeur élevée de k_3), il paraît nécessaire de ne pas négliger la vitesse de formation de l'oxonium (étapes 1 et 2, voir page 110) qui peut être relativement lente par rapport à l'étape 3.

C- EVALUATION QUALITATIVE DE LA REACTIVITE DES ETHERS-OXYDES : APPROCHE DU MECANISME

Etant donné la complexité de l'étude cinétique et afin d'avoir

Ether-oxyde	Température	(Ether-oxyde) a ($mole.l^{-1}$)	(CH_3COCl) b ($mole.l^{-1}$)	($SnCl_4$) c ($mole.l^{-1}$)	Temps t 1/n (correspond à concentration a/n d'éther consommé)	Temps t 1/4 théorique pour c = 1.10^{-3} $mole.l^{-1}$	Réactivité à 25°C par rapport à $t.C_4H_9OC_2H_5$
$n.C_4H_9OC_2H_5$ 3	25°C	0,1005	0,0998	$1,949.10^{-3}$	pas de réaction		
	25°C	0,01066	0,0987	0,1061	t 1/4 = 205 mn	21750 mn	$1,8.10^{-4}$
$(n.C_4H_9)_2O$ 5	25°C	0,1000	0,1000	$1. 10^{-3}$	pas de réaction		
	40°C	0,1000	0,1000	$22,35. 10^{-3}$	t 1/5 = 335 mn		
$s.C_4H_9OCH_3$ 14	5°C	0,0933	0,0933	$1,021.10^{-3}$	t 1/4 = 60 mn	61,24 mn	
	25°C	0,0953	0,0953	$0,5. 10^{-3}$	t 1/4 = 16 mn	8	0,49
	40°C	0,0953	0,0953	$0,5. 10^{-3}$	t 1/4 = 3,5 mn	1,75 mn	
$s.C_4H_9OC_2H_5$ 15	25°C	0,0996	0,1038	$1,7008.10^{-3}$	t 1/4 = 7 mn	11,9 mn	0,33
	25°C	0,1002	0,0933	$1,8856.10^{-3}$	t 1/4 = 6 mn	11,31 mn	0,347
	40°C	0,1227	0,1227	$1,5672.10^{-3}$	t 1/4 = 2 mn	3,02 mn	
CH_3-CH_2>CH-OCH_3 20 CH_3-CH_2	25°C	0,1014	0,1014	$1,0012.10^{-3}$	t 1/4 = 6,2 mn	6,21 mn	0,63
$i.C_3H_7Oi.C_3H_7$ 22	25°C	0,1014	0,1014	$1,404.10^{-3}$	t 1/4 = 28 mn	39,3 mn	0,1
$t.C_4H_9OCH_3$ 24	5°C	0,0966	0,0966	$1,977.10^{-3}$	t 1/4 = 16 mn	31,63 mn	
	25°C	0,0992	0,0992	$0,967.10^{-3}$	t 1/4 = 5,6 mn	5,41 mn	0,726
	40°C	0,0914	0,0914	$0,728.10^{-3}$	t 1/4 = 1,4 mn	1,02 mn	
$t.C_4H_9OC_2H_5$ 25	5°C	0,0835	0,1022	$2,2907.10^{-3}$	t 1/4 = 7 mn	16,03 mn	
	25°C	0,0992	0,0992	$0,728.10^{-3}$	t 1/4 = 5,4 mn	3,93 mn	1
	40°C	0,0997	0,0997	$0,484.10^{-3}$	t 1/4 = 1,1 mn	0,53 mn	
THF 31	25°C	0,1084	0,1084	$1,774.10^{-3}$	t 1/4 = 71,5 mn	126,84 mn	0,031
	40°C	0,0995	0,0945	$1,917.10^{-3}$	t 1/4 = 21 mn	40,25 mn	
THP 32	40°C	0,1022	0,1002	$2,615.10^{-3}$	t 1/4 =1380 mn	3608 mn	
$C_6H_{11}OCH_3$ 39	25°C	0,1250	0,1250	$1,88.10^{-3}$	t 1/4 = 12 mn	22,5 mn	0,175
	25°C	0,1124	0,1124	$1,118.10^{-3}$	t 1/4 = 18,5 mn	20,68 mn	0,19
	40°C	0,1124	0,1124	$1,118.10^{-3}$	t 1/4 = 4,7 mn	5,25 mn	
$C_6H_{11}OC_2H_5$ 40	25°C	0,1027	0,0945	$1,835.10^{-3}$	t 1/4 = 13 mn	23,85 mn	0,164
	40°C	0,1124	0,1124	$1,118.10^{-3}$	t 1/4 = 8,5 mn	9,50	

Tableau 17 - TEMPS DE REACTION ET REACTIVITE DE QUELQUES ETHERS-OXYDES A DIFFERENTES TEMPERATURES

une idée de l'aptitude réactionnelle de ces composés, nous avons effectué des réactions de scission en utilisant, dans chaque cas, des concentrations sensiblement identiques des espèces réagissantes. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 17. Dans ce tableau, nous avons choisi de donner en particulier le temps t 1/4 nécessaire pour que 1/4 de l'éther initial puisse réagir. Nous en avons déduit le temps théorique t 1/4 nécessaire pour que l'éther-oxyde réagisse, en présence d'une concentration du catalyseur égale à 1.10^{-3} mole-1^{-1}. La comparaison de ces temps de réaction par rapport à celui de l'éther $t.C_4H_9OC_2H_5$ 25 le plus réactif, nous donne un ordre de grandeur des réactivités relatives de ces composés.

Les conclusions que nous pouvons en déduire sont les suivantes :

1- Ethers-oxydes aliphatiques et cycliques

Les éthers-oxydes aliphatiques à chaine linéaire sont extrêmement peu réactifs. On n'observe de scission, extrêmement lente, que si l'on opère en présence de fortes concentrations en catalyseur. L'expression cinétique de la vitesse doit être modifiée dans ce cas, car il est alors nécessaire de tenir compte de la quantité d'éther complexé, non négligeable devant la quantité d'éther libre ; il est de ce fait, très difficile de vérifier la nature de l'étape 3, mono ou bimolécualire. Nous constatons que la réactivité des éthers-oxydes aliphatiques augmente avec la substitution du carbone en α de l'atome d'oxygène, soit :

$$t.C_4H_9OC_2H_5 > s.C_4H_9OC_2H_5 > n.C_4H_9OC_2H_5$$

La réactivité du tétrahydrofuranne est intermédiaire entre celle des éthers à chaines linéaires et celle des éthers monosubstitués en α de l'oxygène :

$$s.C_4H_9OC_2H_5 > THF > n.C_4H_9OC_2H_5$$

Notons la très faible réactivité du THP par rapport au THF, ce qui confirme les résultats de S.SAKAI *(143)*.

Nous constatons que l'aptitude réactionnelle des éthers-oxydes aliphatiques varie également dans le même sens que l'ordre de basicité de ces composés vis-à-vis du proton. Le tétrahydrofuranne, qui est moins basique que les éthers tertbutyliques, est également moins réactif.
La réactivité des éthers aliphatiques varie dans le même sens que leur aptitude à la solvatation ; elle semble en outre très liée à la déstabilisation du complexe oxonium par suite de contraintes stériques, plus importantes sûrement pour l'éther $t.C_4H_9OC_2H_5$ que pour l'éther $s.C_4H_9OC_2H_5$ ou $n.C_4H_9OC_2H_5$.

Les sels d'oxoniums paraissent avoir un comportement comparable à celui des complexes des éthers-oxydes avec des accepteurs d'électrons volumineux *(156)*. En effet, la stabilité des complexes 1-1 d'éthers-oxydes avec BF_3 diminue suivant l'ordre :

$$(CH_3)_2O > CH_3OC_2H_5 > (C_2H_5)_2O > (n.C_3H_7)_2O > (i.C_3H_7)_2O$$

Cette échelle de stabilité explique que seul le sel d'oxonium de l'éther diéthylique *(147)* ait pu être isolé à basse température.

La vitesse de scission des éthers-oxydes est très sensible à l'empêchement stérique au niveau de l'atome d'oxygène, comme le montre très nettement le résultat obtenu avec l'éther diisopropylique, lequel est scindé plus lentement que les éthers butyliques secondaires 14 et 15.

L'échelle de réactivité des éthers-oxydes aliphatiques présente quelques similitudes avec l'échelle de réactivité des halogénures aliphatiques vis-à-vis de la substitution de type SN_1. Cependant, si nous considérons le tableau 18 donnant un exemple de vitesses de solvolyse dans quelques solvants des bromures primaire, secondaire et tertiaire suivant un mécanisme SN_1 *(157)*,

SOLVANT	TEMPERATURE	CH_3CH_2Br	$(CH_3)_2CHBr$	$(CH_3)_3CBr$
Eau	50°C	1	11,6	$1,2.10^6$
Ethanol 60 %	55°C	1	1,78	24 100
Ethanol 80 %	55°C	1	1,70	8 600
Ethanol 100 %	55°C	1	0,725	831

Tableau 18- VITESSES DE SOLVOLYSE D'HALOGENURES ALIPHATIQUES

Nous pouvons faire les constatations suivantes :

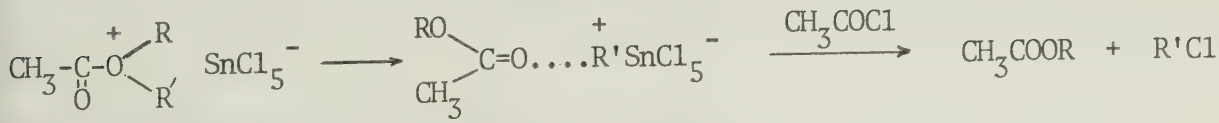
- le rapport des vitesses de scission des éthers $\frac{Vs.C_4H_9OR}{Vt.C_4H_9OR}$ (R = CH_3, C_2H_5) est plus grand que le rapport de la vitesse de solvolyse d'un bromure secondaire à celle d'un bromure tertiaire.
- le rapport des vitesses de scission des éthers $\frac{Vs.C_4H_9OR}{Vn.C_4H_9OR}$ (R = CH_3, C_2H_5) est plus grand que le rapport de la vitesse de solvolyse du bromure secondaire à celle d'un bromure primaire.

Des observations analogues ont également été faites lors de la scission de ces mêmes éthers-oxydes *(106)* par le perchlorate d'acétyle, en présence d'acide acétique.

En fait, la réactivité des éthers aliphatiques vis-à-vis du réactif utilisé est surtout voisine de celle des halogénures aliphatiques dans les réactions de solvolyse lorsque le solvant peu dissociant favorise la formation de paires d'ions *(158)*.

Dans notre cas, le solvant utilisé,le dichloro-1,2 éthane de faible constante diélectrique (ε = 10,4 à 25°C) se prête bien à la formation de paires d'ions.

Le sel d'oxonium sous forme de paire d'ions libèrerait une nouvelle paire d'ions qui pourrait être légèrement solvatée par la molécule d'ester formée :

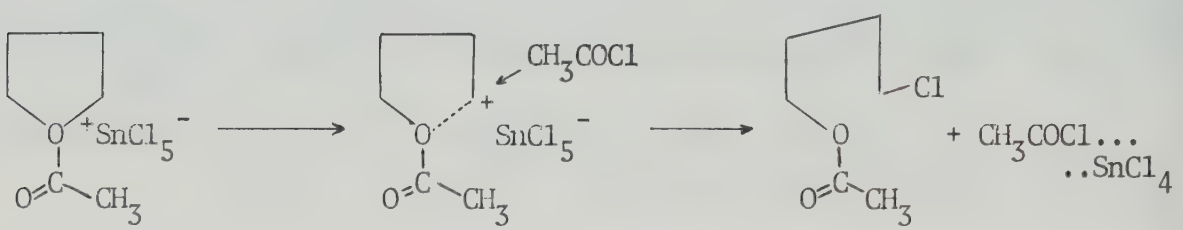


L'ester peu basique, de même que $SnCl_5^-$ mauvais nucléophile, ne pourraient arracher un proton pour conduire à la réaction d'élimination. La paire d'ions serait alors attaquée par un nucléophile plus puissant c'est-à-dire une molécule de chlorure d'acide, pour conduire au chlorure d'alkyle.

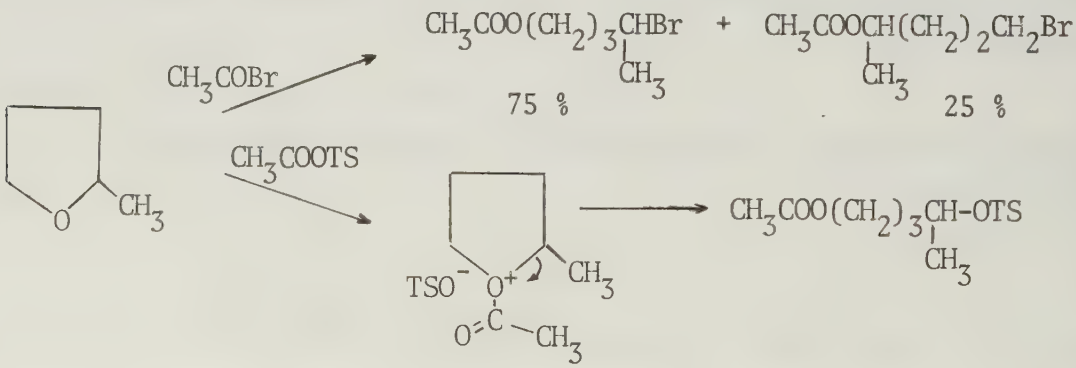
Le passage par ces paires d'ions pourrait également expliquer le fait que R.L. BURWELL *(129)* (voir page 92) n'obtienne pas, par scission de

l'éther s.$C_4H_9OC_2H_5$ optiquement actif, un chlorure totalement racémisé.

Dans le cas d'un éther cyclique tel que le THF, il semble nécessaire d'envisager encore la formation de paires d'ions et l'attaque du nucléophile du côté opposé à la liaison O-C, rompue suivant le schéma :



Une très récente publication de M.H. KARGER et Y. MAZUR *(159)* vient confirmer cette hypothèse. Ces auteurs ont en effet montré que plus le pouvoir nucléophile de l'anion présent dans le milieu est faible, plus la scission du méthyl-2 tétrahydrofuranne tend à être de type SN_1. Ainsi, alors que la scission du méthyl-2 tétrahydrofuranne par le bromure d'acétyle conduit à un mélange de bromoacétates, sa scission par le p. toluène sulfonate d'acétyle (CH_3COTS) donne un seul diester (TSO^- a un très faible pouvoir nucléophile)

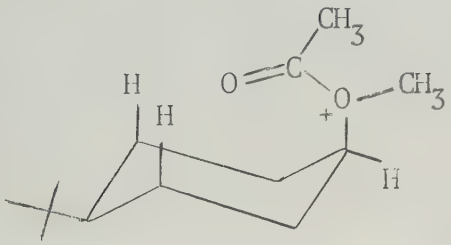


2- Cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes : étude stéréochimique des produits de scission

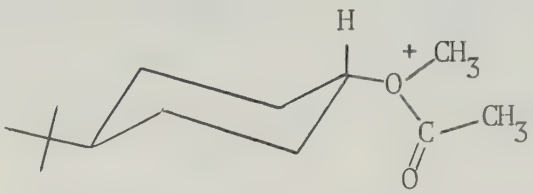
La réactivité des éthers méthylique et éthylique du cyclohexanol est inférieure à celle des éthers-oxydes butyliques secondaires correspondants. En fait, il s'agit d'une réactivité moyenne puisque la vitesse de réaction doit varier suivant que le substituant occupe une position équatoriale ou

axiale. C'est ce que nous avons montré en effectuant, dans des conditions rigoureusement identiques, les scissions des cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes 50 et 51.

Comme l'indique le graphique 12, l'isomère cis (OCH_3 axial) réagit plus vite que l'isomère trans (OCH_3 équatorial). Or, nous avons montré que l'isomère cis s'associe plus difficilement que l'isomère trans ; la réaction qui conduit à la fonction de l'oxonium se fera donc, moins facilement dans le premier cas que dans le second, mais, dans le second cas, l'oxonium sera plus instable (son instabilité étant liée à des effets stériques importants, comme le montre le schéma ci-dessous) et conduira plus rapidement aux produits de la réaction.



Cis

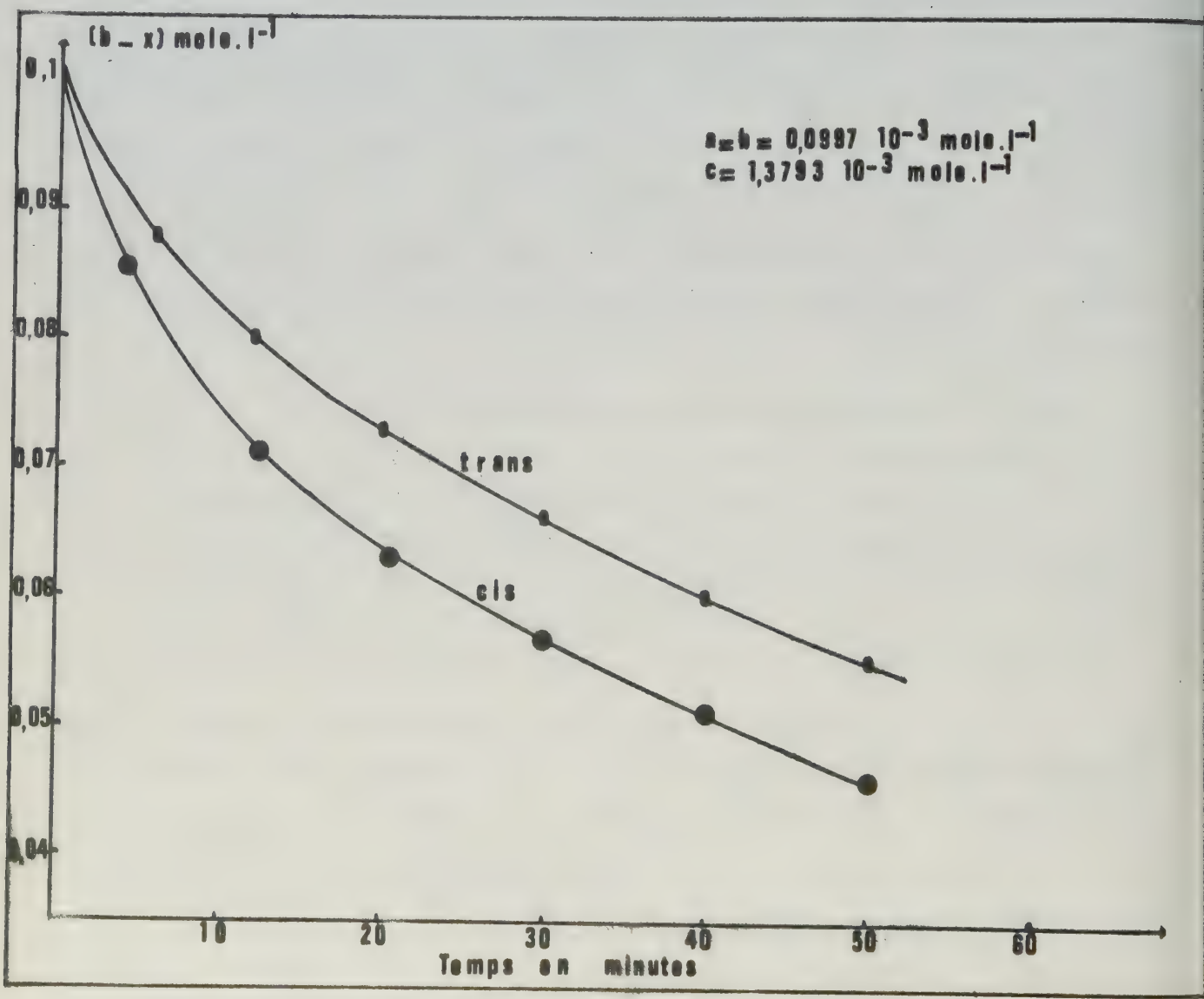


Trans

Il se forme, d'autre part, au cours de ces scissions (×), une nette prédominance de cis chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexane comme le montre la chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel :

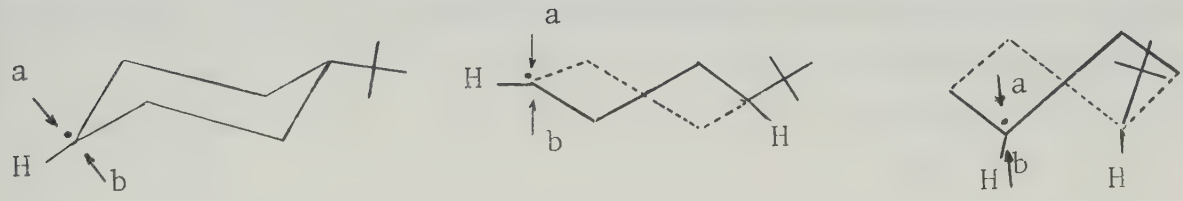
Mélange obtenu :	Par scission de l'isomère cis	Par scission de l'isomère trans
cis chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexane	80 %	66 %
trans chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexane	20 %	34 %

(×) *la scission de ces éthers-oxydes à une température plus élevée et sans solvant par $ZnCl_2$ nous avait donné des résultats sensiblement différents.*



Graphique 12 CINETIQUE DE SCISSION A 25° DES CIS ET TRANS METHOXY-1 TERTBUTYL-4 CYCLOHEXANES PAR $CH_3COCl-SnCl_4$ EN SOLUTION DANS LE DICHLORO-1,2 ETHANE

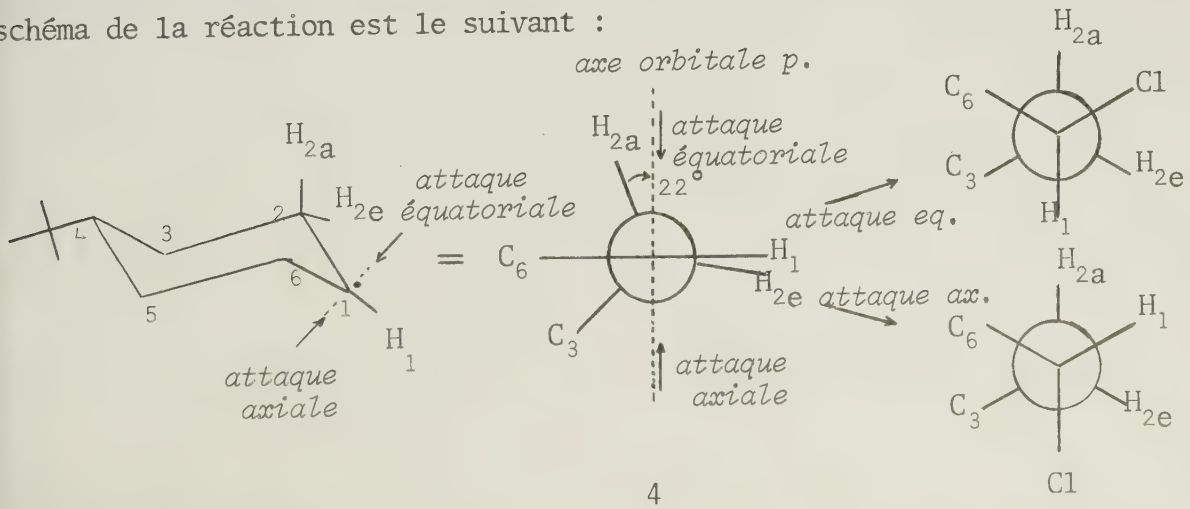
Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par F.D. GREENE *(160)* qui, par décomposition des cis et trans hypochlorites de tertbutyl-4 cyclohexyle, par un mécanisme radicalaire avec formation intermédiaire du radical commun tertbutyl-4 cyclohexyle, obtint, dans les deux cas, plus de cis chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexane que de son isomère trans thermodynamiquement le plus stable ; cet auteur a attribué cet effet à la conformation particulière bateau croisé *3* du radical formé dont l'attaque du côté b, conduisant à l'isomère trans, pourrait être défavorisée.



Conformation 1 Conformation 2 Conformation 3

F.D. GREENE *(160)* avait éliminé la possibilité des conformations *1* et *2* qui d'après lui devraient conduire à des pourcentages identiques d'isomères cis et trans.

En fait, S.OGAWA et R.W.FESSENDEN *(161)* ont montré que le radical cyclohexyle avait bien une conformation chaise. F.R. JENSEN et L.H. GALE *(162)* ont par la suite confirmé qu'il en était de même pour le radical tertbutyl-4 cyclohexyle et expliqué la stéréochimie de la réaction précédente, en considérant les effets de torsion dans le cas d'un état de transition fortement lié. Le schéma de la réaction est le suivant :



L'angle dièdre de la liaison C_2H_{2a} avec l'axe de l'orbitale p a été trouvé égal à 22°. L'attaque équatoriale provoquerait d'importantes interactions de torsion dans l'état de transition étant donné que l'hydrogène H_1 sur le carbone C_1 est pratiquement éclipsé par rapport aux atomes d'hydrogène H_{2e} et H_{6e} ; l'effet de torsion serait maximum pour un angle dièdre de 0°. L'attaque axiale ne ferait pas apparaitre de telles interactions, comme le montre le schéma 4, où nous avons considéré les projections de Newman suivant la liaison C_1C_2.

La répartition des chlorures cis et trans obtenus par scission des cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes peut également s'interpréter suivant un processus analogue, en admettant un carbocation (ou une paire d'ions) comme état intermédiaire et la formation partielle de la liaison carbone-chlore dans l'état de transition.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons effectué un grand nombre de scissions d'éthers-oxydes aliphatiques par des chlorures d'acides en présence d'acides de Lewis et précisé l'orientation de la scission de la liaison C-O-C, suivant la nature des substituants liés aux atomes de carbone en α de l'oxygène. L'identification des produits de scission et, principalement, des halogénures nous a conduit à admettre au cours de ces scissions la formation transitoire d'un carbocation. Les résultats obtenus à partir des alcoxyalkylcyclohexanes ont confirmé cette hypothèse. Nous avons montré que la scission de ces composés conduisait de manière univoque aux chloroalkylcyclohexanes, celle des trans alcoxy-1 alkyl-2 cyclohexanes principalement aux trans chloro-1 alkyl-2 cyclohexanes correspondants.

Nous avons ensuite abordé l'étude du mécanisme de ces réactions et montré que les éthers-oxydes aliphatiques ont un comportement vis-à-vis du réactif, qui se rapproche de celui des halogénures aliphatiques vis-à-vis de la substitution nucléophile de type SN_1. Nous avons situé la place des éthers cycliques et des alcoxyalkylcyclohexanes par rapport à cette échelle de réactivité. La scission des cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes nous a permis de mettre en évidence le contrôle cinétique des produits de la réaction. La prépondérance du chlorure cis dans le cas de ces deux scissions a été attribuée à des interactions de torsion intervenant dans l'état de transition lors de l'attaque nucléophile de l'espèce intermédiaire. L'ensemble de ces résultats nous a conduit à proposer pour les éthers aliphatiques, comme pour les éthers cycliques, une rupture de la liaison O-C par un processus monomoléculaire avec formation de paires d'ions.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- SCISSIONS DES ETHERS-OXYDES

Généralités : méthode d'étude utilisée

Nous nous sommes efforcés d'opérer, pour chaque scission, dans des conditions opératoires rigoureusement identiques. Nous avons utilisé comme catalyseur soit le chlorure de zinc pulvérisé "MERCK pour analyses" soit le tétrachlorure d'étain préalablement distillé avant l'emploi. Le chlorure d'acétyle est utilisé en excès par rapport à l'éther-oxyde (10 %) ; la quantité de catalyseur est en mole le centième de celle de l'éther-oxyde.

En opérant à l'abri de l'humidité, nous avons ajouté l'éther-oxyde à froid sur le mélange chlorure d'acide-catalyseur. En général, le milieu réactionnel s'échauffe et brunit dès le début de l'addition.

A la fin de l'addition, le mélange est chauffé pendant deux à trois heures, suivant la nature des éthers-oxydes, à l'aide d'un bain maintenu à 70°C. Les gaz susceptibles de se dégager au cours de la réaction, après passage sur une colonne désséchante, sont recueillis sur une cuve à eau saturée de chlorure de sodium.

Les produits formés au cours de la réaction sont, lorsque cela est possible, dosés directement dans le mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes de célite imprégnée à 20 % de silicone.

Le mélange est ensuite hydrolysé (sauf pour les scissions par le chlorure de benzoyle) afin de le débarasser du chlorure d'acide en excès et du catalyseur.

L'éther éthylique d'extraction des eaux d'hydrolyse est neutralisé au bicarbonate de sodium. Après avoir éliminé l'éther éthylique, le résidu est distillé soigneusement en différentes fractions de façon à caractériser les produits formés soit par spectrographie infrarouge soit par résonance magnétique nucléaire.

Nous avons vérifié, dans chaque cas, que l'acide de Lewis utilisé MX_n ($SnCl_4$ ou $ZnCl_2$) ne provoquait pas, par chauffage, l'isomérisation

des chlorures à partir des équilibres suivants :

$$RCl + MX_n \rightleftharpoons R^+MX_{n+1}^- \rightleftharpoons R^+ + MX_{n+1}^-$$

A- ETHERS-OXYDES ALIPHATIQUES ET CYCLIQUES

Les chlorures et esters de référence suivants sont commerciaux.

-chlorures : t.C_4H_9Cl, n.C_4H_9Cl, s.C_4H_9Cl, n.C_3H_7Cl, i.C_3H_7Cl, C_2H_5Cl, CH_3Cl

-esters : CH_3COOCH_3, $CH_3COOC_2H_5$, $CH_3COOn.C_3H_7$, $CH_3COOn.C_4H_9$, $C_6H_5COOCH_3$, $C_6H_5COOC_2H_5$

CHLORURES :

Nous avons préparé les chlorures par halogénation des alcools correspondants par $SOCl_2$ fraichement distillé en présence de pyridine.

Chloro-2 pentane :

Il a été préparé, suivant F.C. WITHMORE *(163)*, par halogénation du pentanol-2

$Eb_{760} = 95,6°$ $\quad n_D^{20} = 1,4068$ $\quad d_4^{20} = 0,8695$

Chloro-3 pentane :

Par halogénation du pentanol-3, on obtient un dérivé identique à celui précédemment décrit *(163)*

$Eb_{760} = 97,5°$ $\quad n_D^{20} = 1,4104$ $\quad d_4^{20} = 0,8795$

Chloro-1 diméthyl-2,2 propane (chlorure de néopentyle) :

L'halogénation de l'alcool néopentylique conduit à un mélange

de chlorure d'amyle tertiaire et de chlorure de néopentyle. Le chlorure de néopentyle pur a été isolé, après chauffage du mélange en présence de chlorhydrate de quinoléine.

$Eb_{760} = 82,5°$ $n_D^{20} = 1,4045$ $d_4^{20} = 0,866$

Chloro-2 méthyl-3 butane :

Malgré plusieurs tentatives, un échantillon chromatographiquement pur de chloro-2 méthyl-3 butane n'a pu être isolé. En effet l'halogénation du méthyl-3 butanol-2 conduit à un mélange de chlorures ($Eb_{760} = 85-86°$) ; la chromatographie montre que ce mélange contient environ 80 % de chloro-2 méthyl-2 butane et seulement 20 % du chlorure attendu (temps de rétention du chloro-2 méthyl-3 butane supérieur à celui du chloro-2 méthyl-2 butane)

Chloro-1 diméthyl-3,3 butane :

La synthèse de ce composé a été précédemment décrite (page 19).

Chloro-1 diméthyl-4,4 pentane :

Ce composé est préparé par halogénation du diméthyl-4,4 pentanol-1 ($Eb_{30} = 78-80°$, $n_D^{20} = 1,4192$, $d_4^{20} = 0,8637$), lui-même obtenu par action du trioxyméthylène anhydre sur une solution magnésienne de chloro-1 diméthyl-3,3 butane.

$Eb_{760} = 145-146°$ $n_D^{20} = 1,4220$ $d_4^{20} = 0,8637$

Analyse :	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_7H_{15}Cl$	62,45	11,15	26,39
trouvé	62,50	11,27	26,23

ACETATES :

Les acétates suivants ont été préparés par addition du chloru-

re d'acétyle sur l'alcool correspondant en solution dans la pyridine, avec des rendements compris entre 80 et 90 %.

Acétate de néopentyle : $CH_3COOCH_2(CH_3)_3$

$Eb_{760} = 127°$ $n_D^{20} = 1,3939$ $d_4^{20} = 0,8636$

Acétate de diméthyl-3,3 butyle : $CH_3COOCH_2CH_2C(CH_3)_3$

$Eb_{30} = 66°$ $n_D^{20} = 1,4062$ $d_4^{20} = 0,867$

Analyse :	C %	H %	O %
calculé pour $C_8H_{16}O_2$	66,66	11,11	22,22
trouvé	67,21	11,05	21,74

Acétate de diméthyl-4,4 pentyle : $CH_3COOCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_3$

$Eb_{27} = 79°$ $n_D^{20} = 1,4120$ $d_4^{20} = 0,855$

Analyse :	C %	H %	O %
calculé pour $C_9H_{18}O_2$	68,35	11,39	20,25
trouvé	68,54	11,57	19,89

Chloro-1 acétoxy-4 butane :

Le chloro-1 acétoxy-4 butane, obtenu par scission par le chlorure d'acétyle du THF, a les constantes suivantes :

$Eb_{24} = 93-94°$ $n_D^{20} = 1,4350$ $d_4^{20} = 1,080$

Spectre RMN :		
	singulet	à 2 ppm
	triplet centré	à 3,58 ppm
	triplet centré	à 4,08 ppm
	quintuplet centré	à 1,83 ppm

B- ALCOXYALKYLCYCLOALCANES

1- Etude des produits de scission

Les manipulations ont été conduites comme précédemment. Le mélange réactionnel a été chromatographié dès la fin de la réaction. Nous avons vérifié que les chlorures formés ne s'isomérisaient pas par léger chauffage en présence de $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$. Cependant, on a toujours noté une décomposition importante des chlorures formés soit au cours de la distillation directe du mélange réactionnel, ou par distillation après extraction à l'éther. La meilleure méthode d'extraction consiste à entrainer à la vapeur les produits formés et à extraire à l'éther les eaux d'entraînement.

Nous avons vérifié que ce procédé d'extraction ne modifiait pas la composition du mélange de chlorures. Le rendement en chlorures est ainsi de l'ordre de 80 %.

Les chlorures formés ont été identifiés par leurs spectres infrarouges. En effet, il est connu *(54 a) (164)*, dans le cas du chlorocyclohexane que la fréquence de la vibration de valence du conformère dans lequel le chlore est en position équatoriale $\nu(CCl)_{eq}$ se situe à 731 cm^{-1}, alors que pour le conformère où l'atome de chlore est axial, $\nu(CCl)_{ax}$ est à 685 cm^{-1}. On a montré, de plus, à partir des spectres des chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexanes, que le coefficient d'extinction molaire de la vibration de valence $\nu(CCl)_{eq}$ à 727 cm^{-1} de l'isomère trans est plus élevé que celui de l'isomère cis pour lequel $\nu(CCl)_{ax}$ se situe à 693 cm^{-1} *(165)*. Ces résultats permettent ainsi l'attribution des vibrations de valence $\nu(CCl)$ des chlorures secondaires : chloro-1 méthyl-2 cyclohexane, chloro-1 méthyl-3 cyclohexane, chloro-1 méthyl-4 cyclohexane *(166)*.

Lorsque l'atome de chlore est lié à un atome de carbone tertiaire, la fréquence de la vibration $\nu(CCl)$ s'abaisse fortement. N.L. ALLINGER *(167)* a montré en se basant sur les résultats obtenus avec les cis et trans chloro-1 méthyl-1 tertbutyl-4 cyclohexanes que, dans le cas où l'atome de chlore est équatorial, $\nu(CCl)_{eq}$ se situe à 670 cm^{-1} et lorsque cet atome est en position axiale, $\nu(CCl)_{ax}$ est à 555 cm^{-1}.

Dans le cas des chlorures secondaires, les pourcentages d'i-

somères cis et trans d'un chloroalkylcyclohexane ont été déterminés par RMN, par intégration des signaux de résonance dus au proton en α de l'atome de chlore (25 a), le proton axial résonant à champ sensiblement plus élevé que le proton équatorial (écart de 0,6 ppm environ).

Scission de l'éthoxycycloheptane 42

Le chlorocycloheptane obtenu par scission de cet éther présente les constantes suivantes :

$Eb_{27} = 72°$ $n_D^{20} = 1,4745$ $d_4^{20} = 1,006$

Analyse :	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_7H_{13}Cl$	63,39	9,8	26,81
trouvé	63,53	10,01	26,46

Scission des cis et trans méthoxy-1 méthyl-2 cyclohexanes 44 et 45

Sur le chromatogramme du mélange réactionnel, après extraction par entrainement à la vapeur, on observe la présence de trois pics dus à des chlorures de méthylcyclohexyle (dans l'ordre croissant des temps de rétention : méthyl-1 chloro-1 cyclohexane, trans puis cis chloro-1 méthyl-2 cyclohexanes), ainsi que des pics dus à des méthylcyclohéxènes. Or, sur le spectre RMN du mélange brut de scission, nous n'avons pas observé la présence de protons éthyléniques. Il y a donc décomposition partielle des chlorures (principalement du chlorure tertiaire sur les colonnes) et nous n'avons jamais pu l'éviter malgré l'essai de plusieurs phases stationnaires (silicone, carbowax, apiezon).

Ces chlorures ont été séparés par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante efficace en deux fractions bien distinctes.

-Scission de l'isomère cis-

Nous avons isolé, par distillation, 80 % d'un produit que nous avons identifié au chloro-1 méthyl-1 cyclohexane ($Eb_{69} = 75°$) et 20 % de

chlorure secondaire (Eb_{69} = 82-83°) dont le dosage par RMN nous a montré qu'il était constitué de 32 % de cis et 68 % de trans chloro-1 méthyl-2 cyclohexane

RMN : $>C\begin{smallmatrix}Cl\\ \underline{H}\end{smallmatrix}$: δcis = 4,3 ppm ; δtrans = 3,45 ppm

Analyse :

	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_7H_{13}Cl$	63,39	9,81	26,79
trouvé	63,48	9,60	26,90

-Scission de l'isomère trans-

Par distillation, nous avons isolé 25 % de chloro-1 méthyl-1 cyclohexane et 75 % de chloro-1 méthyl-2 cyclohexane présentant les constantes physiques suivantes :

Eb_{76} = 85° n_D^{20} = 1,4578 d_4^{20} = 0,964

Son spectre RMN montre qu'il est constitué de 10 % d'isomère cis et 90 % d'isomère trans. Ce dernier chlorure présente une bande infrarouge très intense à 727 cm^{-1}, attribuée à la vibration $\nu(CCl)_{eq}$ et une bande faiblement intense à 685 cm^{-1}, due à la vibration $\nu(CCl)_{ax}$.

Analyse :

	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_7H_{13}Cl$	63,39	9,81	26,79
trouvé	63,41	9,87	26,70

Scission des cis et trans méthoxy-1 méthyl-3 cyclohexanes

On observe en chromatographie la formation de cis et trans chloro-1 méthyl-3 cyclohexanes non séparables et également la présence de pics dus à des méthylcyclohéxènes provenant vraisemblablement de la décomposition d'un chlorure tertiaire.Effectivement, sur le spectre infrarouge des mélanges bruts des chlorures provenant de la scission de l'isomère cis, comme de celle de l'isomère trans, on observe la présence de bandes intenses attribuées au chloro-1

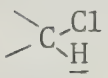
méthyl-1 cyclohexane ; les mélanges bruts de chlorures sont distillés de la même façon à l'aide d'une colonne à bande tournante.

-Scission de l'isomère cis-

Par séparation de deux fractions, nous avons constaté que le mélange est constitué de 4,5 % de chloro-1 méthyl-1 cyclohexane (en tête de distillation) et de 94,5 % d'un mélange de cis et trans chloro-1 méthyl-3 cyclohexanes de constantes physiques :

Eb_{23} = 57-58° $\quad n_D^{20}$ = 1,4565 $\quad d_4^{20}$ = 0,962

Le pourcentage de chaque isomère est dosé par RMN :

 : δcis = 3,75 ppm ; δtrans = 4,4 ppm

Analyse :	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_7H_{13}Cl$	63,39	9,81	26,79
trouvé	63,66	9,93	26,60

-Scission de l'isomère trans-

La distillation montre que le mélange de chlorures obtenu renferme 8,5 % de chloro-1 méthyl-1 cyclohexane et 91,5 % d'un mélange de cis et trans chloro-1 méthyl-3 cyclohexanes :

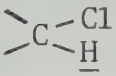
Eb_{23} = 57-58° $\quad n_D^{20}$ = 1,4573 $\quad d_4^{20}$ = 0,961

Scission des cis et trans méthoxy-1 méthyl-4 cyclohexanes 48 et 49

La scission de ces deux composés conduit à un mélange de cis et trans chloro-1 méthyl-4 cyclohexanes :

Eb_{71} = 84-85° $\quad n_D^{20}$ = 1,4575 $\quad d_4^{20}$ = 0,970

Analyse :	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_7H_{13}Cl$	63,39	9,81	26,79
trouvé	63,31	9,80	26,80

RMN :  δcis = 4,4 ppm δtrans = 3,75 ppm

<u>Scission des cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes</u>

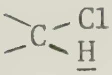
<u>50</u> et <u>51</u>

Elle conduit pour chaque isomère à un mélange de cis et trans chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexanes ;

Eb_{29} = 107-108° n_D^{20} = 1,4706 d_4^{20} = 0,954

Par chromatographie préparative, on isole les isomères cis et trans purs dont les spectres infrarouges sont identiques à ceux des produits de référence que nous avons préparés, et conformes à ceux publiés par F.D. GREENE *(160)*.

Analyse :	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_{10}H_{19}Cl$	68,76	10,88	20,36
trouvé	69,47	10,82	19,70

RMN :  δcis = 4,4 ppm δtrans = 3,75 ppm

<u>Scission de l'éther méthylique du menthol 52</u>

Après entrainement à la vapeur et extraction, on isole un mélange de chlorures :

Eb_{27} = 104° n_D^{20} = 1,4630 d_4^{20} = 0,939

Analyse :	C %	H %	Cl %
calculé pour $C_{11}H_{22}Cl$	68,76	10,88	20,34
trouvé	69,47	11,07	19,40

Le mélange de chlorures n'est pas séparable par CPG, mais l'un d'eux est dégradé en carbures éthyléniques sur les colonnes utilisées. Nous avons vérifié initialement par spectrographie infrarouge et RMN l'absence d'éthyléniques dans ce mélange.

En spectrographie infrarouge, nous avons noté la présence de bandes du chloro-4 p.menthane à 952,825,770 cm^{-1}.

De plus, par RMN, nous avons constaté que le proton en α de l'atome de chlore était en position axiale (δ = 3,75 ppm), l'intégration du signal relatif à ce proton confirmant l'existence de 30 % de chlorure tertiaire dans le mélange.

Après avoir tenté, sans résultat, de séparer par distillation ces chlorures, nous avons traité le mélange par la potasse alcoolique au reflux, et isolé le chlorure de menthyle pur

$Eb_{27} = 104°$ $\quad n_D^{20} = 1,4632$ $\quad d_4^{20} = 0,937$

2- Produits de référence

Nous avons utilisé comme référence le chlorocyclopentane et chlorocyclohexane du commerce.

Nous avons préparé les composés suivants :

Chloro-1 méthyl-1 cyclohexane

Nous l'avons obtenu par action de $SOCl_2$ sur le méthyl-1 cyclohexanol-1 en solution dans la pyridine à 0°C :

$Eb_{69} = 75°$ $\quad n_D^{20} = 1,4584$ $\quad d_4^{20} = 0,962$

Spectre IR : présence de bandes fortes à 1386, 1256, 1145, 960, 856, 772, 659 cm^{-1} dans CS_2
à 659, 568, 548 cm^{-1} dans l'hexane

$\nu(CCl)eq$ = 659 cm^{-1}, $\nu(CCl)_{ax}$ = 568-518 cm^{-1} *(167)*

(Cis + trans) chloro-1 méthyl-2 cyclohexane

Par action de PCl_5 sur le trans méthyl-2 cyclohexanol *(168)*, en solution dans l'éther anhydre, on obtient, à côté de carbures éthyléniques, un mélange de chloro-1 méthyl-1 cyclohexane et de cis et trans chloro-1 méthyl-2 cyclohexanes. Après distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante du produit de tête, méthylcyclohexènes et chloro-1 méthyl-1 cyclohexane, on recueille une fraction Eb_{80} = 86-87°. La chromatographie de cette fraction sur colonnes de silicone montre qu'elle contient des quantités sensiblement égales de cis et de trans chloro-1 méthyl-2 cyclohexanes. Le temps de rétention de l'isomère cis étant supérieur à celui de l'isomère trans. Ce dosage est confirmé par intégration des signaux de RMN des protons en α du chlore à 4,3 et 3,45 ppm.

Spectre IR : bandes fortes à 961, 949, 907, 876, 861, 821, 786, 761, 727, 685 cm^{-1} dans CS_2

$\nu(CCl)_{eq}$ = 727 cm^{-1}, $\nu(CCl)_{ax}$ = 685 cm^{-1}

(Cis + trans) chloro-1 méthyl-3 cyclohexane

Par action de PCl_5, sur un mélange de cis et trans méthyl-3 cyclohexanols, suivant H.L. GOERING *(169)*, nous avons obtenu à côté d'une faible quantité de chloro-1 méthyl-1 cyclohexane et parmi d'autres composés, un mélange en quantités sensiblement égales de cis et trans chloro-1 méthyl-3 cyclohexanes non séparables par chromatographie.

Eb_{23} = 57-58°C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4575

Spectre IR : bandes fortes à 741, 708, 684 cm^{-1} dans CS_2.

$\nu(CCl)_{eq}$ = 741 cm^{-1}, $\nu(CCl)_{ax}$ = 708 et 684 cm^{-1}

Chloro-1 méthyl-4 cyclohexane (principalement cis)

Obtenu par action de $SOCl_2$ en présence de pyridine ou de PCl_5, sur le trans méthyl-4 cyclohexanol, en solution dans l'éther anhydre à 0°C.

$Eb_{82} = 86°$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,4590$

Spectre IR : bandes à 739, 708 (forte), 681 cm^{-1}

$\nu(CCl)_{ax} = 708\ cm^{-1}$

Le cis et le trans chloro-1 méthyl-4 cyclohexane ne sont pas séparables par chromatographie.

Chloro-1 méthyl-4 cyclohexane (principalement trans)

Ce composé est obtenu en traitant par la potasse alcoolique au reflux, le mélange de cis et trans chloro-1 méthyl-4 cyclohexanes obtenu précédemment.

$Eb_{27} = 60°$ $\qquad$ $n_D^{22} = 1,4520$

Spectre IR : $\nu(CCl)_{eq} = 739\ cm^{-1}$

(Cis + trans) chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexane

Ce mélange d'isomères est préparé suivant F.D. GREENE *(157)*, par action de $SOCl_2$ en solution dans un mélange tri-n.butylamine-éther éthylique anhydre, sur un mélange de cis et trans tertbutyl-4 cyclohexanols.

$Eb_{27} = 105\text{-}106°$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,4690$

-Isomère cis-

En opérant dans les mêmes conditions avec le cis tertbutyl-4 cyclohexanol, on isole principalement le cis chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexane.

-Isomère trans-

En traitant le mélange de cis et trans chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexanes par la potasse alcoolique au reflux, on isole principalement l'isomère trans.

Les deux isomères sont facilement séparables en chromatographie, le temps de rétention de l'isomère cis étant inférieur à celui de l'isomère trans.

Par chromatographie préparative, on isole facilement les cis et trans chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexanes purs.

Spectre IR : Isomère cis dans CS_2 $\nu(CCl)_{ax} = 693\ cm^{-1}$

Isomère trans dans CS_2 $\nu(CCl)_{eq} = 727\ cm^{-1}$

Chlorure de menthyle

L'halogénation du menthol par le mélange $HCl-ZnCl_2$ *(170)*, conduit au chlorure de menthyle souillé d'une faible quantité de chloro-4 p.menthane (cis + trans). Par traitement de ce mélange par la potasse alcoolique au reflux, on isole le chlorure de menthyle pur :

$Eb_{27} = 104°$ $n_D^{20} = 1,4632$ $d_4^{20} = 0,936$

Spectre IR : $\nu(CCl)_{eq} = 735\ cm^{-1}$ dans CS_2

(Cis + trans) chloro-4 p.menthane

L'obtention de ce composé nécessite en premier lieu la synthèse de l'isopropyl-1 méthyl-4 cyclohexanol (p.menthanol-4) par action du bromure d'isopropylmagnésium sur la méthyl-4 cyclohexanone. Cette réaction conduit principalement au méthyl-4 cyclohexanol formé par réduction de la cétone par le magnésien et à l'alcool attendu avec un rendement de 20 %.

L'halogénation du p.menthanol-4 par $SOCl_2$, en présence de pyridine, fournit le chlorure :

$Eb_{52} = 117°$ $\qquad n_D^{15} = 1,4670$

Spectre IR : bandes fortes à 952, 825, 770, 645 cm^{-1}

II- SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES COMPOSES DU TYPE $(CH_3)_3CCH_2CH_2\Sigma$ ET $(CH_3)_3CH_2CH_2CH_2\Sigma$ $\quad \Sigma = Cl, OH, OCCH_3$ (C=O), OCH_3.

A- CONSIDERATIONS GENERALES

Les spectres RMN de ces deux séries de composés se sont révélés complexes. Etant donné que tous ces dérivés sont synthétisés à partir du même produit de départ, le chloro-1 diméthyl-3,3 butane, nous avons tout d'abord pensé que ce composé pouvait être impur, car il est susceptible de s'isomériser au moment de sa synthèse en présence de chlorure d'aluminium (voir page 19) :

$$(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl \xrightleftharpoons{AlCl_3} (CH_3)_3CCH_2CH_2^+AlCl_4^- \rightleftharpoons (CH_3)_3CCH^+CH_3AlCl_4^-$$

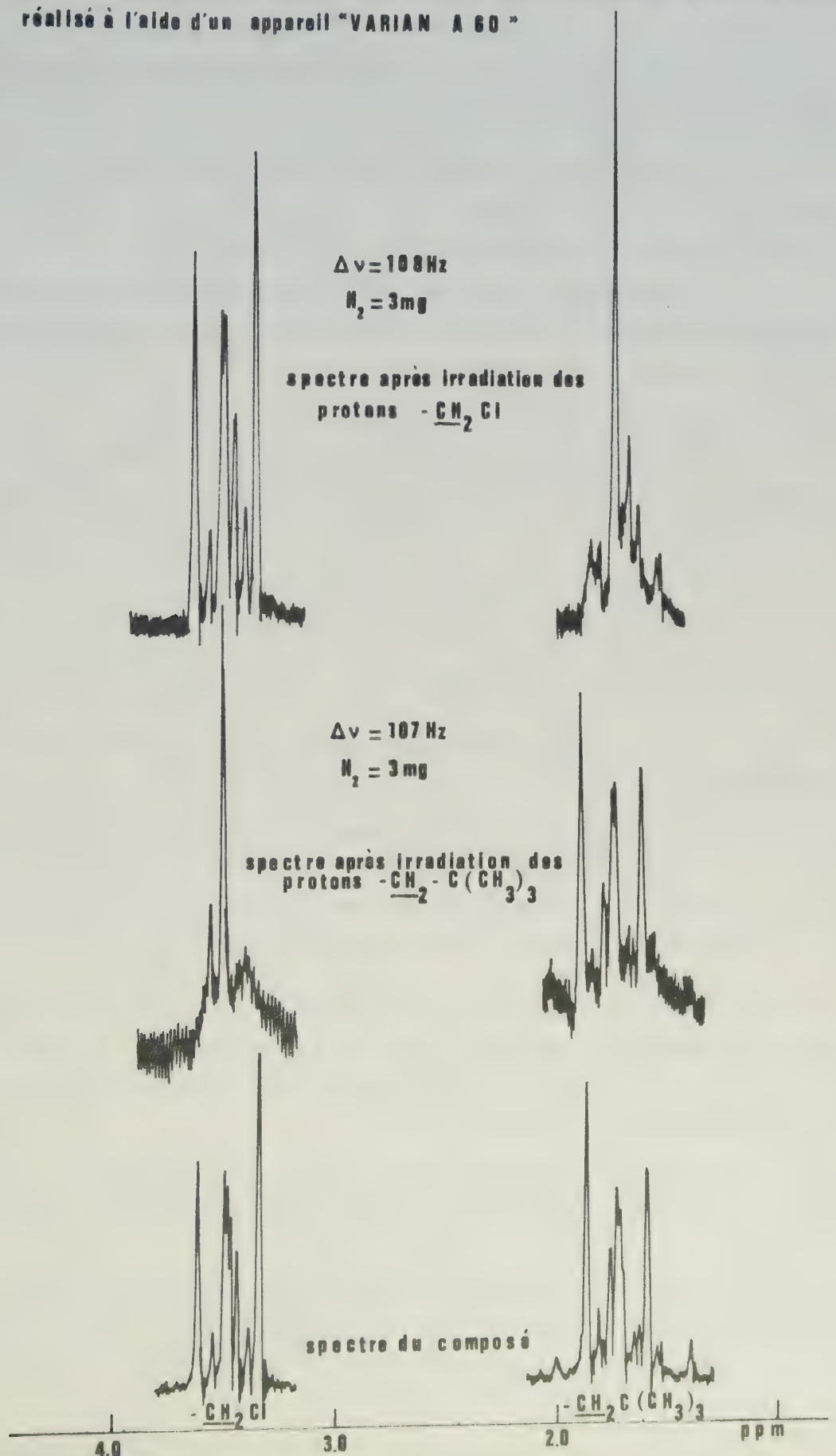
$$(CH_3)_3CCH^+CH_3AlCl_4^- \rightleftharpoons (CH_3)_3CCH(Cl)CH_3 + AlCl_3$$

Or, la chromatographie de ce produit indique la présence d'un seul pic. De la même façon, nous avons trouvé que les composés synthétisés par diverses méthodes, à partir de ce dérivé, étaient chromatographiquement purs.

Nous avons observé en RMN pour tous ces composés que le nombre de massifs de résonance correspond aux différents protons attendus et que l'intégration de ces massifs est également en bon accord avec les formules supposées de ces dérivés.

Dans le cas du chloro-1 diméthyl-3,3 butane, nous avons également obtenu confirmation de la structure de ce dérivé par utilisation du découplage de spins (fig. 13).

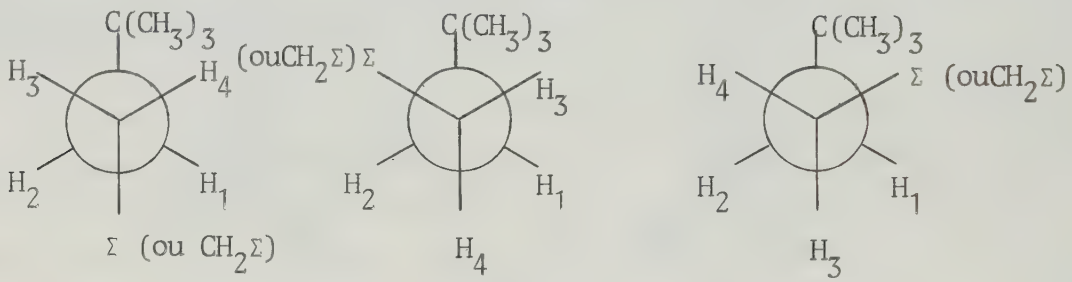
Figure 13 SPECTRE R.M.N. DU CHLORO-1 DIMETHYL-3,3 BUTANE EN SOLUTION DANS CCl_4 réalisé à l'aide d'un appareil "VARIAN A 60 "



Nous en avons conclu que la complexité des spectres RMN était inhérente à la structure de ces composés.

Une telle complexité a déjà été signalée dans le cas de dérivés disubstitués en 1-2 de l'éthane *(171)*, *(172)* *(173)*, *(174)*, *(175)*, et interprétée comme étant due à l'empêchement à la libre rotation.

Les dérivés que nous avons étudiés peuvent être classés dans cette catégorie et peuvent exister théoriquement sous forme d'un mélange de conformères anti et gauche.



ANTI (I) GAUCHE (II) GAUCHE (III)

Les spectres RMN de ces composés peuvent être classés en trois catégories :

a- La rotation peut être suffisamment rapide (fréquence élevée d'interconversion d'un isomère en l'autre) pour que l'on observe un déplacement chimique et des constantes de couplage moyens entre ceux que l'on aurait pour chacun des conformères. Le spectre observé sera de type A_2X_2 (ou A_2B_2)

b- Ces dérivés peuvent exister sous forme d'un mélange de conformères en équilibre, chacun d'eux en quantité importante et de durée de vie assez longue. Chaque conformère donne alors son propre spectre RMN et le spectre moyen observé sera la superposition de chacun d'entre eux.

c- La différence d'énergie entre les rotamères est suffisamment grande pour que seul le plus stable existe. Le spectre RMN observé sera celui de ce conformère.

Le spectre RMN se présentera sous différentes formes suivant la nature du conformère le plus stable. Le spectre RMN du conformère gauche est de type ABXY (ou ABCD) ; celui du conformère anti est un spectre de type AA'XX'

(ou AA'BB'). En effet, pour le conformère gauche (II) ou (III), le proton H_1 d'environnement magnétique différent de celui du proton H_2, donc de déplacement chimique différent, n'a pas la même constante de couplage avec H_3 (ou H_4) que le proton H_2. (*)

Par contre, pour le conformère anti (I), le proton H_1 de même environnement magnétique que le proton H_2, c'est-à-dire de même déplacement chimique que H_2, est couplé avec le proton H_3 (ou H_4) d'une façon différente de celle de proton H_2.

En ce qui nous concerne, et chaque fois que nous avons observé l'empêchement à la libre rotation, les spectres que nous avons eus sont de type AA'XX' ou AA'BB', ce qui montre que ces dérivés existent préférentiellement dans la conformation anti.

Le calcul des spectres AA'XX' et AA'BB' a été réalisé pour la première fois par J.A. POPLE *(171)* lequel préconise l'utilisation d'un système à quatre constantes de couplage soit : J_{AX} (ou J_{AB}), $J_{AX'}$(ou $J_{AB'}$), $J_{AA'}$, $J_{XX'}$ (ou $J_{BB'}$).

Dans le cas d'un spectre de type AA'XX' *(171) (173) (176)*, il est possible de déterminer, directement sur le spectre, les valeurs des paramètres M, N, L, K qui sont des combinaisons de ces constantes de couplage, définies comme suit :

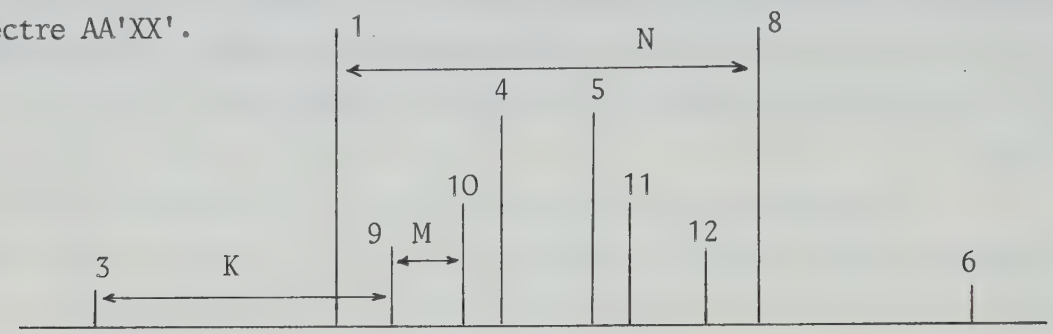
$$N = J_{AX} + J_{AX'} \qquad K = J_{AA'} + J_{XX'}$$

$$M = J_{AX} - J_{AX'} \qquad L = J_{AA'} - J_{XX'}$$

Les valeurs de M, N, K sont représentées sur le schéma ci-

(*) *Deux protons qui ont le même déplacement chimique mais des constantes de couplage différentes avec un autre proton sont appelés AA' ou XX'. Par contre, lorsqu'ils ont des déplacements chimiques différents (mais assez voisins) et des constantes de couplage différentes avec un autre proton, on a un système AB ou XY.*

dessous où nous avons porté la partie XX' (symétrique de la partie AA') d'un spectre AA'XX'.



M = (9 - 10) K = (3 - 4) N = (1 - 8)

et $L^2 + M^2 = (9 - 11)^2$

B- RESULTATS

Spectres de la série de composés $(CH_3)_3CCH_2CH_2\Sigma$

Lorsque Σ = Cl, le calcul du spectre a été réalisé à partir des valeurs des constantes lues sur la figure 14. Les valeurs trouvées pour les constantes de couplage sont en bon accord avec des résultats récemment publiés *(175)* soit :

J_{AX} = 11,32 Hz $J_{AX'}$ = 5,2 Hz $J_{AA'}$ = 13,9 Hz $J_{XX'}$ = 10,7 Hz

(les constantes de couplage entre protons vicinaux et protons géminés sont de signes opposés).

Par contre, un tel calcul n'a pu être réalisé lorsque Σ = OH, $OCCH_3$; en effet, dans ces cas là, les spectres évoluent vers un triplet, soit
O
un spectre A_2X_2, comme le montre la figure 15 ; la diminution de l'empêchement à la libre rotation produit un effet moyen sur les constantes de couplage. Dans le cas où Σ = OH, le spectre a pu récemment être calculé *(175)*.

Si $\Sigma = OCH_3$, le spectre est de type A_2X_2, le composé existe donc sous deux conformations de faible durée de vie.

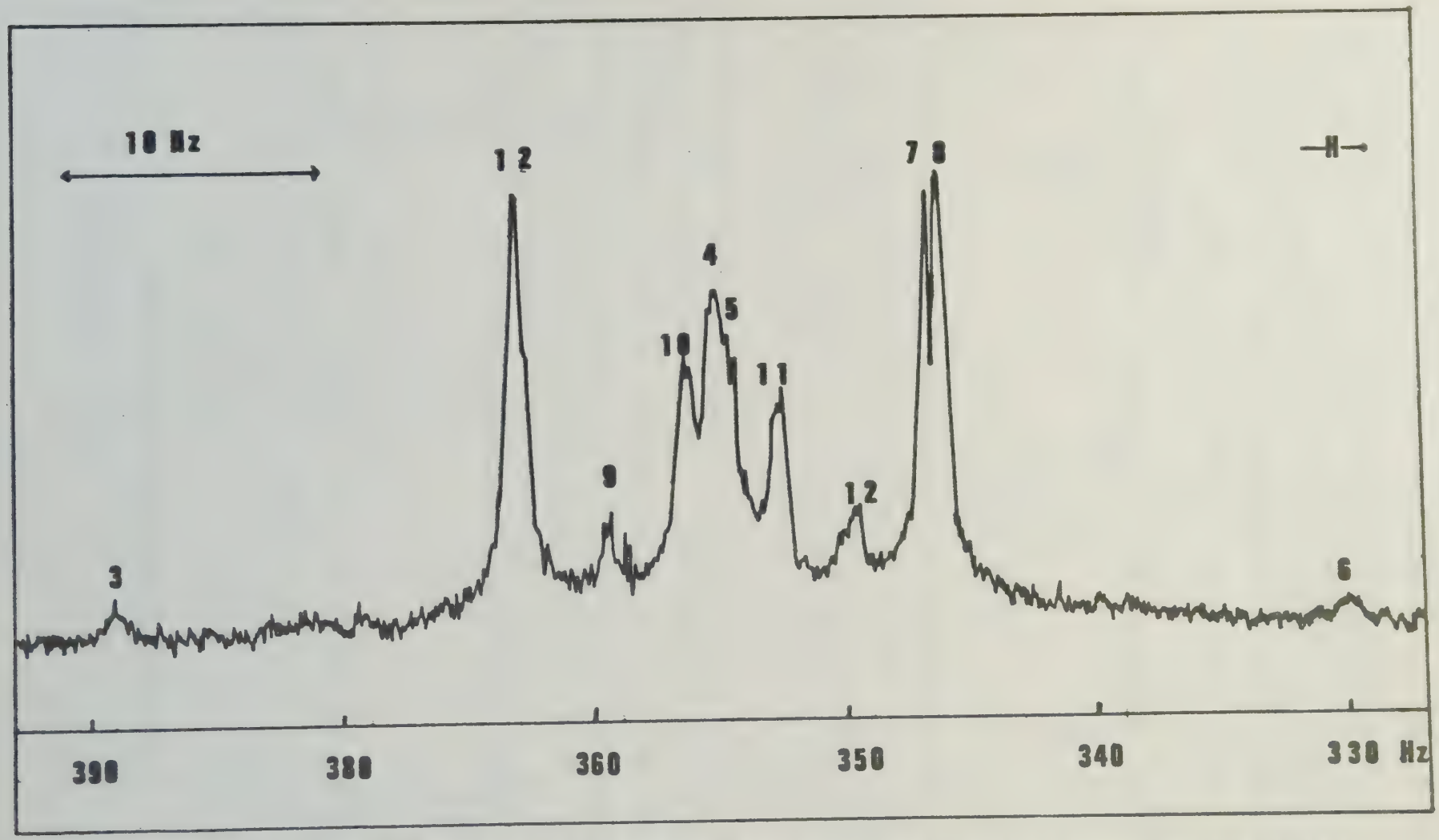


Figure 14 SPECTRE RMN DU CHLORO-1 DIMETHYL-3,3 BUTANE EN SOLUTION A 10% DANS LE BENZENE, REALISE A L'AIDE D'UN APPAREIL "VARIAN HA 100"
massif dû aux protons XX' ($-CH_2Cl$)

Spectres de la série $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2\Sigma$

Nous avons toujours observé pour les protons $CH_2\Sigma$ un triplet, quel que soit Σ. Par contre, nous avons constaté l'existence d'un massif complexe attribué aux quatre autres protons. Nous avons alors cherché à savoir s'il fallait considérer ces composés comme des dérivés disubstitués en 1-2 de l'éthane du type $(CH_3)_3CCH_2 \longrightarrow CH_2CH_2\Sigma$

(A) (B)(C)

Nous avons effectué le découplage des protons (B) avec les protons (C). Les résultats obtenus montrent (figure 16) que le spectre observé pour l'ensemble des protons (A) et (B) est bien de type AA'BB'. Le calcul des constantes de couplage relatives à ces spectres n'a pu être effectué. Nous constatons, pour la série des composés étudiés, une évolution continue des spectres lorsqu'on passe de Σ = Cl à $\Sigma = OCH_3$. Pour $\Sigma = OCH_3$ il tend très nettement vers un spectre A_2B_2.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats permet de mettre en évidence dans la plupart des cas l'existence de ces composés dans une configuration anti priviligiée. Ils montrent que l'influence des substituants susceptibles de créer un empêchement à la libre rotation décroît de la façon suivante :

$$Cl > OH, \quad O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 > OCH_3$$

III- METHODE D'ETUDE DE LA REACTIVITE PAR VOIE CINETIQUE

Le solvant utilisé est le dichloro-1,2 éthane.

On introduit dans le réacteur, (figure 2, page 10), 50 cm^3 de solution fraichement préparée en caisson anhydre, de chlorure d'acétyle ($0,05\ mole.l^{-1} < b < 0,5\ mole.l^{-1}$) dans le dichloro-1,2 éthane, puis 50 cm^3 d'une solution d'éther-oxyde dans le même solvant ($0,05\ mole.l^{-1} < a < 0,05\ mole.l^{-1}$). On attend que l'équilibre thermique soit atteint, puis on ajoute 50 cm^3 de solution fraichement préparée sous atmosphère anhydre de tétrachlorure

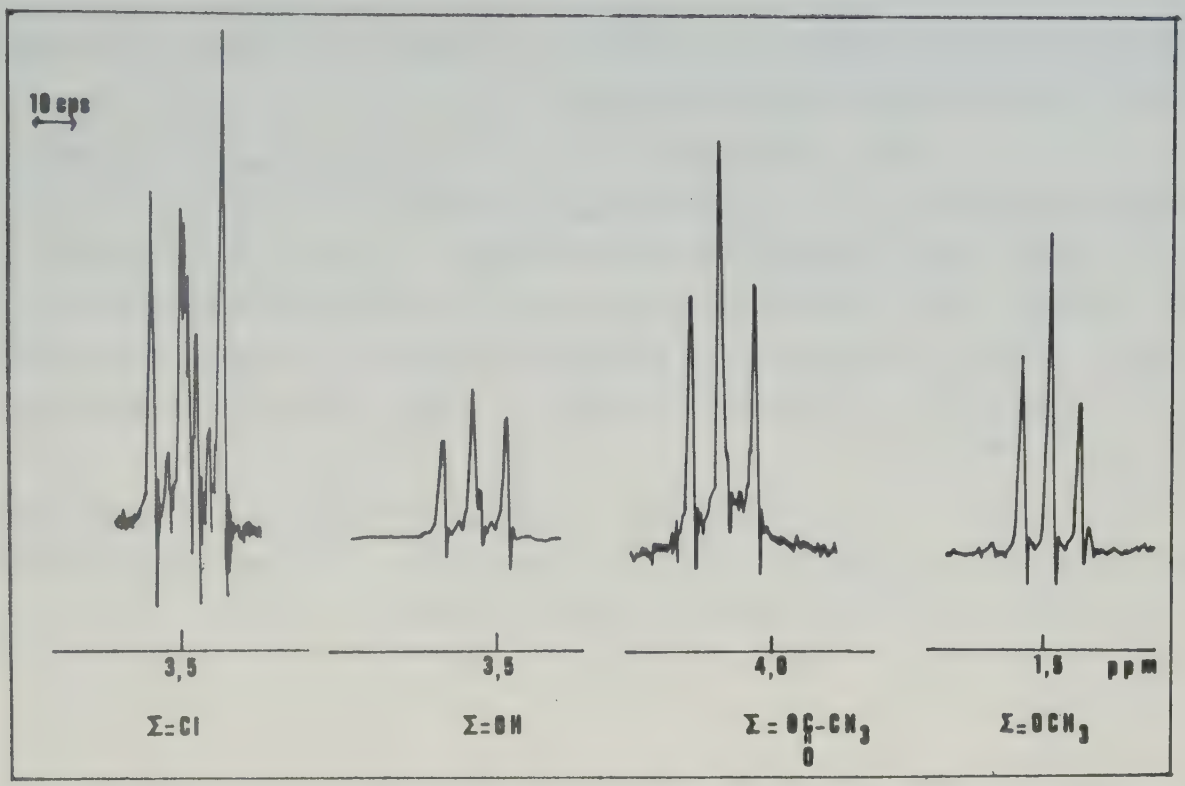


Figure 15 EVOLUTION DES SPECTRES R.M.N. DES COMPOSES $tC_4H_9CH_2CH_2\Sigma$ SUIVANT LA NATURE DE Σ. (Enregistrement sur "VARIAN A 60")
Massifs dus soit aux protons $\underline{CH_2}\Sigma$, soit aux protons $tC_4H_9\underline{CH_2}$

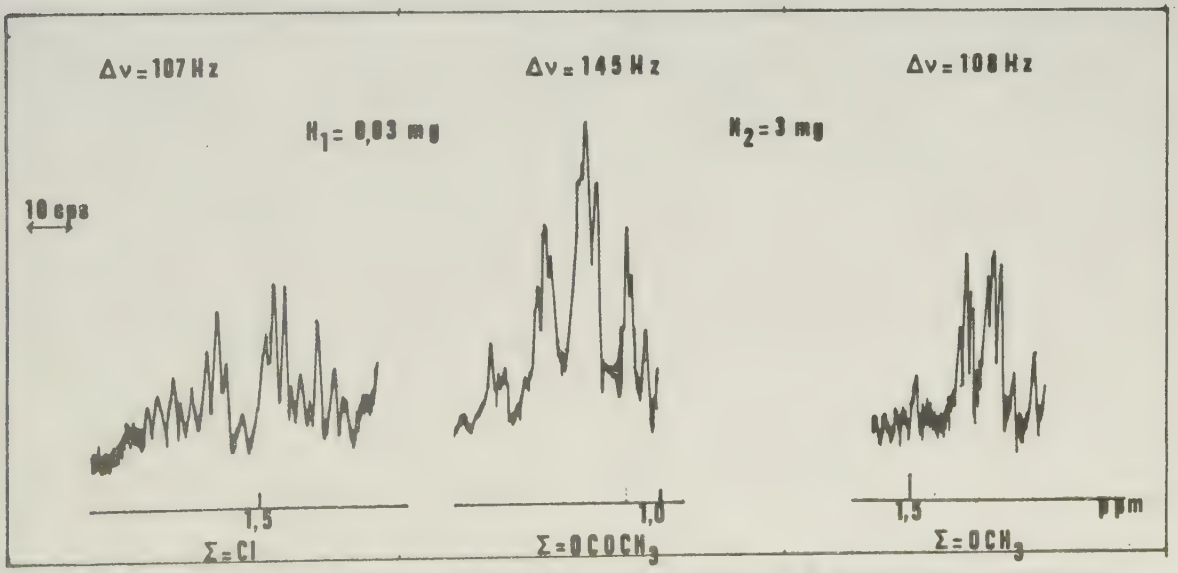


Figure 16 EVOLUTION DES SPECTRES R.M.N. DES COMPOSES $tC_4H_9CH_2CH_2CH_2\Sigma$ SUIVANT LA NATURE DE Σ. (Enregistrement sur "VARIAN A 60")
Massifs dus aux protons $tC_4H_9\underline{CH_2}\underline{CH_2}CH_2\Sigma$ pendant l'irradiation des protons $\underline{CH_2}\Sigma$

d'étain, se trouvant déjà à la température désirée. On considère cet instant comme le point de départ de la réaction.

Des prélèvements de 1 cm^3 de solution sont effectués à intervalles réguliers et sont immédiatement hydrolysés. Le chlorure d'acide qui n'a pas réagi, ainsi hydrolysé en acide acétique et acide chlorhydrique, est dosé à partir d'une solution titrée de soude. La phénolphtaléine a servi d'indicateur coloré. Ces dosages nous permettent de tracer la courbe de variation de la concentration de CH_3COCl en fonction du temps, afin de déterminer la vitesse de la réaction.

L'étude de la vitesse de réaction d'un éther-oxyde peu réactif (ex.n.$(C_4H_9)_2O$ [5]), a été réalisée en suivant l'évolution de la solution par chromatographie en phase gazeuse.

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons essayé de relier la réactivité des éthers-oxydes, vis-à-vis des chlorures d'acides, à leurs structures et basicités. Nous avons pour cela réalisé la synthèse d'éthers-oxydes variés à chaines saturées.

Nous avons tout d'abord entrepris leur étude spectroscopique, en cherchant à préciser essentiellement les attributions caractéristiques des vibrations du groupe COC. Nous avons eu recours à la spectrographie Raman complément indispensable de la spectrographie infrarouge.

Nous avons montré expérimentalement qu'un éther-oxyde aliphatique saturé est caractérisé par une ou plusieurs absorptions infrarouges intenses entre 1120 et 990 cm^{-1}, région des vibrations de valence $\nu_a(COC)$. La position et le nombre des bandes observées sont liés à la structure du composé.

Pour un dérivé, existant principalement dans une seule conformation, nous avons constaté la présence d'une bande. Celle-ci s'abaisse vers les basses fréquences au fur et à mesure que croît la substitution des atomes de carbone en α de l'atome d'oxygène. Nous avons montré qu'il existe une relation sensiblement linéaire entre la position de la vibration $\nu_a(COC)$ et les constantes de Taft σ^* des groupes liés à l'oxygène.

Lorsque le composé présente plusieurs bandes d'absorptions dans la région des vibrations $\nu_a(COC)$, nous avons vu qu'elles correspondent à l'existence d'isomères de rotation autour de la liaison O-C.

Nous avons établi qu'il est possible de différencier les stéréoisomères cis et trans d'un méthoxyalkylcyclohexane et de mettre en évidence l'équilibre conformationnel dû au cycle. La fréquence $\nu_a(COC)_{eq}$ est plus élevée que la fréquence $\nu_a(COC)_{ax}$.

La spectrographie Raman nous a permis d'attribuer les bandes

dues aux vibrations de valence ν_s(COC). La position de ces bandes, très intenses, varie pour les divers composés entre 900 et 700 cm^{-1}. On note, en général, l'abaissement de la fréquence de vibration ν_s(COC) par passage d'un composé à un autre plus ramifié sur les atomes de carbone en α de l'oxygène.

La multiplicité des bandes de vibration ν_s(COC) a été reliée à l'existence de plusieurs conformères.

Nous avons constaté que la position des bandes de vibration ν_s(COC) n'apporte que fort peu de renseignements à la détermination de la structure des méthoxyalkylcyclohexanes.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons évalué la basicité de divers éthers-oxydes vis-à-vis du proton. Nous avons constaté qu'elle croît dans le même sens que le pouvoir inducteur positif des groupes liés à l'oxygène : les éthers tertbutyliques sont plus basiques que les éthers cycliques.

La constante d'équilibre de ces mêmes éthers-oxydes avec l'orthocrésol a été calculée. Elle dépend de la densité électronique du site accepteur mais elle est très sensible à l'encombrement stérique. Aussi, est-elle plus grande pour les éthers cycliques que pour les éthers à chaines ouvertes. Nous avons également observé, dans le cas des méthoxyalkylcyclohexanes, que l'oxygène s'associe plus facilement lorsque le groupe méthoxyle est équatorial plutôt qu'axial.

Enfin, dans l'étude de la réactivité de ces composés, nous avons abordé la scission par les chlorures d'acides de la liaison C-O-C. Nous avons montré qu'elle a lieu préférentiellement du côté du carbone le plus substitué. Elle conduit, le plus souvent, à un mélange de chlorures avec isomérisation des groupes hydrocarbonés. Ces résultats sont confirmés par la scission des méthoxyalkylcyclohexanes laquelle est univoque et conduit à des chloroalkylcyclohexanes. Cette dernière réaction peut présenter un intérêt en synthèse organique, principalement pour l'obtention des trans chloro-1 alkyl-2 cyclohexanes. Toutes ces réactions sont justifiées en admettant le passage par un intermédiaire type carbocation.

L'étude cinétique de ces réactions nous a donné une évaluation de la réactivité de ces composés. Nous avons montré que les éthers aliphatiques ont un comportement, vis-à-vis du réactif $CH_3COCl\text{-}SnCl_4$, qui se rapproche de celui des halogénures aliphatiques vis-à-vis de la substitution de type SN_1 dans un solvant très peu ionisant. Nous observons une réactivité croissante des éthers-oxydes avec la substitution des carbones liés à l'oxygène, suivant ainsi l'échelle de basicité. Nous avons cependant constaté que cette relation est également très sensible aux facteurs stériques au niveau de l'atome d'oxygène. Cette étude montre, en outre, que la vitesse de réaction du tétrahydrofuranne est intermédiaire entre celle des éthers à chaines linéaires et celle des éthers monosubstitués en α de l'oxygène.

La scission des cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes donne lieu à un contrôle cinétique des produits de la réaction et montre que l'isomère cis est plus réactif que l'isomère trans. Nous avons donné une interprétation des proportions des cis et trans chloro-1 tertbutyl-4 cyclohexanes obtenus.

L'ensemble de ces résultats nous a conduit à admettre que la coupure de tous ces composés par $CH_3COCl\text{-}SnCl_4$ passe par la formation d'un sel d'oxonium sous forme de paire d'ions, lequel subirait une rupture monomoléculaire de la liaison O-C pour donner une nouvelle paire d'ions qui subirait enfin l'attaque nucléophile du chlorure d'acide pour conduire aux produits de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

1- K.G.DENBIGH.- Trans. Faraday Soc., 1940,68,936.

2- J.C.COMBRET et Y.LEROUX.- C.R.Acad.Sci Paris., 1968,266,1178.

3- F.H.CALLAHAN, G.W.ANDERSON, R.PAUL et J.E.ZIMMERMAN.- J. amer. chem. Soc., 1963,85,201.

4- S.O.LAWESSON et N.C.YANG.- J. amer. chem. Soc., 1959,81,4230.

5- E.VOWINKEL.- Angew. Chem. Intern.Ed.Engl., 1963,2,218.

6- F.L.BACH.- J.org. Chem., 1965,30,1300.

7- H.MEERWEIN et G.HINZ.- Ann. Chem., 1930,484,1.

8- M.C. CASERIO,J.D.ROBERTS, M.NEEMAN et W.S.JOHNSON.- J. amer. chem. Soc., 1958,80,2584

M. NEEMAN, M.C.CASERIO, J.D.ROBERTS et W.S.JOHNSON.- Tétrahedron, 1959,6,36.

9- I.REMSEN et W.R.ORNDORFF.- Am. chem. J. ., 1887,9,387.

10- D.F. DE TAR et M.N.TURETZKY.- J. amer.chem. Soc., 1955,77,1745.

D.F. DE TAR et T.KOSUGE.- J. amer. chem. Soc., 1958,80,6072.

11- E.I.ELIEL et M.N.RERICK.-J.amer.chem.Soc.,1960,82,1367.

12- M.VILLANNEAU.- Thèse Physicochimie Structurale., Bordeaux, 1958.

13- E.I.ELIEL et R.RO.- J. amer. chem. Soc., 1957,79,5992.

14- Synthèses Organiques, Volume I, MASSON et Cie edit., Paris ,1935 , 420.

15- Mme PERLIN BORREL.- Thèse Sciences Physiques., Nancy, 1932.

16- M.M. CLAUDON.- Bull. Soc. Chim., 1950,627.

17- J.H.BREWSTER et C.J.CIOTTI.- J. amer. chem. Soc., 1955,77,6214.

18- W.WILLIAMSON.- J. chem. Soc., 1852,4,106 et 229.

19- J.VALADE.- Thèse Sciences Physiques , Bordeaux, 1960.

20- L.SCHMERLING.- J. amer. chem. Soc., 1945,67,1152.

21- M.S.MALINOVSKII, E.E.VOLKOVA et N.M.MOROZOVA.- Zh. Obs. Khim., 1949,19,114.

22- F.C.WITHMORE et A.H.HOMEYER.- J. amer. chem. Soc., 1933,55,4556.

23- B.GREDY.- Ann. Chim., (Paris), 1935,4,5.

R.HEILMANN, R.GLENAT et G.de.GAUDEMARIS.- Bull.Soc.Chim., 1952,284.

H.KITANO et K.FUKUI.- J. chem.Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1955,58,355.

24- R.CORNUBERT et H. LE BIHAN.- Bull.Soc.Chim., 1928,74.

M.MOUSSERON, R.GRANGER et A.MERLE.- Bull.Soc.Chim., 1947,459.

25- Conformational Analysis par E.L.ELIEL, N.L.ALLINGER, S.J.ANGYAL et G.A. MORISSON.- Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc, 1965,

a) p.152.

b) p.143.

26- J.F.NORRIS et G.N.RIGBY.- J. amer. chem. Soc., 1932,54,2088.

27- J.L.E.ERICKSON et N.H.ASHTON.- J. amer. chem. Soc., 1941,63,1769.

28- a- J.P.PERCHARD, M.T.FOREL, et M.L.JOSIEN.- J.Chim. Phys., 1964,61,632.
P.LABARBE, M.T.FOREL, et G.BESSIS.- Spectrochimica Acta, 1968,24 A, 2165.

b- J.P.PERCHARD.- Thèse Sciences Physiques , Paris, 1968;
J.P.PERCHARD.- Spectrochimica Acta., 1970,26 A, 707.

29- R.G.SNYDER et G.ZERBI.- Spectrochimica Acta., 1967,23 A,391 - 437.

30- a- I.F.KOVALEV, M.G.VORONKOV.- Résumé communications du 1er Symposium International sur la chimie des composés organiques du silicium, Prague, p. 226.
I.F.KOVALEV, OZOLIN, M.G.VORONKOV et GEAGAT.- Acad. Nauk. SSRR., Otd. Physico-Matem. Nauk. Optica i Spectroscopia., 1967,301.

b- V.A.ARBUZOVA, I.F.KOVALEV, E.N.TIKHOMIROVA, M.G.VORONKOV et I.ZAGATA.- Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Fiz., 1968,11,111.

31- W.HUCKEL et J.KURZ.- Ann. Chem., 1961,645,194.

32- M.LEBEDEFF.- Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux., 1969.

33- A.MARCHAND, J.VALADE, M.T.FOREL, M.L.JOSIEN et R.CALAS.- J. Chim. Phys., 1962,59,1142.

34- R.CALAS, A.MARCHAND, E.FRAINNET et P.GERVAL.- Bull. Soc. Chim., 1968, 2478.
J.MENDELSOHN, A.MARCHAND, J.VALADE.- J. Organometal.Chem., 1966,6,25.

35- D.H.WILLIAMS, J.RONAYNE, H.W.MOORE et H.R.SHELDEN.- J. Org. Chem., 1968, 33, 998.

36- G.FOURCHE.- Thèse Sciences Physiques, Bordeaux, 1969.
G.FOURCHE.- J. Chim. Phys., 1968,1500.

37- R.W.TAFT.- Jr, Steric Effects in Organic Chemistry,
M.S.NEWMAN, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956 ;
a- p. 619
b- p. 598

38- C.K.HANCOCK, E.A.MEYERS et B.J.YAGER.- J. amer. chem. Soc., 1961,83,4211.

39- J.MENDELSOHN.- Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux, 1967.

40- E.E.MACH.- Texas A et M Université, Ph. D., 1968.

41- a- U.BLUKIS, P.H.KASAI et R.J.MYERS.- J. Chem. Phys., 1963,38,2753.
b- M.BORDEAU, J.DEDIER et E.FRAINNET.- Communication privée.

42- Monographies de chimie organique, Structures et Propriétés moléculaires, Masson et cie, 1970,VII,282 et 291.

43- A.R.H.COLE, R.N.JONES et K.DOBRINEV.- J. amer. chem. Soc., 1952,74,5571.
44- J.E.PAGE.- J. Chem. Soc., 1955, 2017.
45- R.A.PICKERING et C.C.PRICE.- J. amer. chem. Soc., 1958,80,4931.
46- G.CHIURDOGLU, A.CARDON et N.MASSCHELEIN.- Bull. Soc. Chim. Belg., 1959,68,338.
47- G.CHIURDOGLU, W.MASSCHELEIN.- Bull. Soc. Chim. Belg., 1961,70,307.
48- W.HUCKEL et Y.RIAD.- Liebigs Ann. Chem., 1960,637,33.
49- M.C.DESCHAMPS, A.MARCHAND et J.VALADE.- C.R. Acad. Sc. Paris,1967,265,232.
50- M.MAES, R.OTTINGUER, J.REISSE et G.CHIURDOGLU.- Tetrahedron, 1969,5163.
51- D.H.R.BARTON.- Experientia, 1950,VI,316.
52- W.HUCKEL, D.MAUCHER, O.FECHTIG, J.KURZ, M.HEINSEL et A.KUDELE.- Liebigs Ann. Chem., 1961,645,115.
53- E.FERMI.- Z. Physik, 1931,71,250.
54- a- M.LARNAUDIE.- Thèse Sciences Physiques, Paris, 1953.
b- J.PETRISSANS.- Thèse Physicochimie Structurale, Bordeaux, 1964.
55- F.A.MILLER et H.R.GOLOB.- Spectrochimica Acta, 1964,20,1517.
56- P.KLAEBOE, J.J.LOTHE et K.LUNDE.- Acta Chemica Scandinavica., 1956,10,1465.
57- G.N.ZHIZHIN, Kh. E. STERIN, V.T.ALEKSANYAN, A.V.BOBROV, T.V.VASINA, B.M. LERMAN, N.I.TYUN'KINA et A.L.LIBERMAN., Neftekhimiya,1965,5,461.
58- P.CAUBERE.- 2ème Thèse, Paris,1963.
59- E.M.ARNETT.- Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience Publishers, London, Vol. I, 1963, p.223.
60- W.GERRARD et E.D.MACKLEN.- Chem. Rev., 1959,59,1105.
61- W.STROHMEIR et A.ECHTE.- Z. Elektrochem., 1957,61,549.
62- a- C.S.MARVEL, M.J.COPLEY, E.GINSBERG.- J. amer. chem. Soc., 1940,62,3109.
S.SEARLES et M.TAMRES.- J. amer. chem. Soc., 1951,73,3704.
S.SEARLES, M.TAMRES et E.R.LIPPINCOTT.- J. amer. chem. Soc., 1953,75, 2275.
S.SEARLES et M.TAMRES.- J. amer. chem. Soc., 1960,82,2932.
b- J.L.CHEVALIER et D.BARES.- J. Chim. Phys., 1969,66,1448.
63- E.M.ARNETT et C.Y.WU.- J. amer. chem. Soc., 1962,84,1680 et 1684.
64- a- C.AGAMI.- Bull. Soc. Chim., 1967,4031.
b- C.AGAMI et M.ANDRAC-TAUSSIG.- Bull. Soc. Chim., 1968,952.
65- C.AGAMI.- Bull. Soc. Chim., 1969,2183.
66- L.A.BEATH et A.G.WILLIAMSON.- J. Chem. Thermodynamics., 1969,51.
67- R.WEST, L.S.WHATLEY et K.J.LAKE.- J. amer. chem. Soc., 1961,83,761.

68- R.WEST, D.L.POWELL, L.S.WATHLEY, M.K.T.LEE et P.V.R.SCHLEYER.- J. amer. chem. Soc., 1962,84,3221.

69- R.WEST, D.L.POWELL, M.K.T.LEE et L.S.WHATLEY.- J. amer. chem. Soc., 1964,86, 3227.

70- L.J.BELLAMY, G.EGLINTON et J.F.MORMAN.- J. chem. Soc., 1961,4762.

71- T.GRAMSTAD.- Acta Chem. Scand., 1960,14,1485 ; 1961,15,1337.

72- T.GRAMSTAD.- Spectrochimica Acta, 1962,16,807 ; 1963,18,829 ; 1963,19,497.

73- W.GORDY et S.C.STANFORD.- J. Chem.Phys., 1941,9,204.
W.GORDY et P.C.MARTIN.- J. Chem. Phys., 1941,9,215.

74- F.CRUEGE, P.PINEAU et J.LASCOMBE.- J. Chim. Phys., 1967,64,1161.

75- C.QUIVORON et J.NEEL.- C.R.Acad. Sci. :
a- 1964,259,1854.
b- 1965,260,876.

76- J.NEEL, P.PINEAU et C.QUIVORON., J. Chim. Phys., 1965,62,37.

77- N.FUSON, P.PINEAU et M.L.JOSIEN.- J. Chim. Phys., 1956,454.

78- R.M.BADGER et S.H.BAUER.- J.Chem. Phys., 1937,5,839.

79- J.J.FOX et A.E.MARTIN., Proc. Roy. Soc., 1937,162 A,419.

80- L. P. KUHN .- J. amer. chem. Soc., 1952,74,2492.

81- a- M.D.JOESTEN et R.S.DRAGO.- J. amer. chem. Soc., 1962,84,3817.
b- K.F.PURCELL et R.S.DRAGO.- J. amer. chem. Soc., 1967,89,2874.

82- G.C.PIMENTEL et A.L.Mc. CLELLAN.- The Hydrogen Bond, Freeman and Co, San Francisco, 1960.

83- C.M.HUGGINS et G.C.PIMENTEL.- J. Chem. Phys., 1955,23,896.

84- M.GOMEL.- Ann. Chim., 1968,415.

85- I.PRIGOGINE et R.DEFAY.- Thermodynamique chimique, Ed. Desoer, Liege, 1950.

86- C.K.INGOLD.- Structure and Mécanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.

87- J.L.ABBOUD et L.BELLON.- Ann. Chim., 1970,63.

88- J.J.DELPUECH.- Bull. Soc. Chim., 1966,1616.

89- E.L.ELIEL et E.C.GILBERT.- J. amer. chem. Soc., 1969,91,5487.

90- C.AGAMI.- Bull. Soc. Chim., 1968,1205.

91- H.ZOOK et T.RUSSO.- J. amer. chem. Soc., 1960,82,1258.

92- H.ZAUGG.- J. amer. chem. Soc., 1961,83,837.

93- Jr. H.K.HALL., J. amer. chem. Soc., 1957,79,5441.

94- M.PEREYRE.- Thèse Sciences Physiques., Bordeaux, 1965.
J.C.POMMIER.- Thèse Sciences Physiques., Bordeaux, 1966.

95- R.L.BURWELL, Jr..-Chem. Rev., 1954,54,615.
96- F.JOHNSON.- Friedel-Crafts and Related Reactions, Ed. par G.A.Olah, Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc., Vol IV., 1965, p. 7 à 99.
97- E.STAUDE et F.PATAT.- The Chemistry of the Ether Linkage, Ed. par S.Patai, Interscience Publishers, John Wiley & Sons., 1967.
98- A.BUTTLEROW.- Ann. Chem., 1861,118,325.
99- S.ZEISEL.- Monatsh. Chem., 1885,6,989.
100- W.LIPPERT.- Ann. Chem., 1893,276,148.
101- R.L.BURWELL,Jr., et M.E.FULLER.- J. amer. chem. Soc., 1957,79,2332.
102- D.JAQUES et J.A.LEISTEN.- J. Chem. Soc., 1964,2683.
103- P.S.HARRISSON et V.R.STIMSON.- Aust. J. Chem., 1968,25,1355.
104- E.WHALLEY.- Advances in Physical Organic Chemistry, Ed. par V.Gold, Vol 2, 1964, p. 93.
105- D.JAQUES et J.A.LEISTEN.- J. Chem. Soc., 1961,4963.
106- A.M.AVEDIKIAN, A.KERGOMARD et J.M.RONDIER.- Bull. Soc. Chim., 1966,1430.
S.COFFI N'KETSIA, A.KERGOMARD et H.TAUTOU.- Bull. Soc. Chim., 1967,2788.
A.M.AVEDIKIAN, J.CHAPUT, S.COFFI N'KETSIA, J.DAUSQUE et A.KERGOMARD.- Bull. Soc. Chim., 1966,95.
107- S.COFFI N'KETSIA, A.KERGOMARD et H.TAUTOU.- C.R. Acad. Sc. Paris, 1968,267 C, 1495.
108- P.LANDSBURY et V.A.PATTISON.- J. org. Chem., 1962,27,1933.
109- P.SCHORIGIN.- Chem. Ber., 1910,43,1931.
110- Q.L.LETSINGER, A.W.SCHNIZER et E.BOBKO.- J. amer. chem. Soc., 1951,73,5708.
111- K.ZIEGLER et H.G.GELLERT.- Ann. Chem., 1950,567,185.
112- a- R.CALAS.- C.R. Acad. Sc. Paris, 1967,264 C, 1402.
b- W.STEUDEL et H.GILMAN.- J. amer. chem. Soc., 1960,82,6129.
113- C.HARTMANN et L.GATTERMANN.- Chem. Ber., 1892,25,3531.
114- W.MENZEL et M.FROEHLICH.- Chem. Ber., 1942,75,1055.
115- C.GNANADICKAM.- Ann. Chim., 1962,7,807.
116- N.S.TSONEV.- J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1916,48,550
117- H.RAMSER et E.WIBERG.- Chem. Ber., 1930,63,1136.
118- E.WIBERG et W.SUTTERLIN.- Z. Anorg. Allgem. Chem., 1931,202,21.
119- W.GERRARD et M.F.LAPPERT.- J. Chem. Soc., 1951,1020.
120- H.W.UNDERWOOD et G.C.TOONE.- J. amer. chem. Soc., 1930,52,391.
121- a- P.SCHORIGIN.- Chem. Ber., 1923,56 B,176.
b- P.SCHORIGIN.- Chem. Ber., 1924,57,1627.

122- H.NORMANT et T.CUVIGNY.- Bull. Soc. Chim., 1966,3344.
123- H.NORMANT, T.CUVIGNY, J.NORMANT.- Bull. Soc. Chim., 1965,3446.
124- A.J.BIRCH.- Quart. Rev., 1950,4,69.
125- M.DESCUDE.- C.R. Acad. Sc., 1901,132,1129.
M.DESCUDE.- Ann. Chim. Phys., 1903,29,497.
126- E.KNOEVENAGEL.- Ann., 1913,402,133.
127- H.MEERWEIN et H.MAIER-HUSER.-J. Prakt. Chem., 1932,134,51.
128- L.P.KYRIDES.- J. amer. chem. Soc., 1933,55,1209.
129- R.L.BURWELL, L.M.ELKIN et L.G.MAURY.- J. amer. chem. Soc., 1951,73,2428.
130- J.B.CLOKE et F.J.PILGRIM.- J. amer. chem. Soc., 1939,61,2667.
131- L.M.SMORGONSKII et YA.L.GOL'DFARB.- J. Gen. Chem., U.S.S.R., 1940,10,1113.
132- L.M.SMORGONSKII.- Zh. Obshch. Khim., 1947,17,416.
133- H.W.UNDERVVOOD et G.C.TOONE.- J. amer. chem. Soc., 1930,52,391.
134- S.A.MORRELL.- Chem. Abst. 1947,41,7411; Brevet américain N°2424184.
135- J.G.DUBOUDIN et J.VALADE.- Bull. Soc. Chim., 1965,2696.
136- W.HUCKEL et H.BRETSHNEIDER.- J. Prakt. Chem., 1938,151,61.
137- E.ARRETZ.- Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux, 1965.
138- D.P.N.SATCHELL.- Quart. Rev. (London), 1963,17,160.
139- C.R.NARAYANAN et K.N.IYER.- Tetrahedron Letters, 1965,1369.
140- F.METRAS.- Thèse Sciences Physiques, Bordeaux, 1967.
141- B.LACOUT-LOUSTALET, J.P.DUPIN, F.METRAS et J.VALADE.- J. Organometal. Chem. (sous presse).
142- A.M.AVEDIKAN et A.COMMEYRAS.- Bull. Soc. Chim., 1970,1258.
143- S.SAKAI, H.TANAKA et Y.ISHII.- Kogyo Kagaku Zasshi., 1966,69,1388.
144- R.O.C.NORMAN et R.TAYLOR.- Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds , Elsevier Publishing Company, 1965.
145- G.A.OLAH, S.J.KUHN, W.S.TOLGYESI et E.B.BAKER.- J. amer. chem. Soc., 1962, 84,2733.
146- S.SEARLES et M.TAMRES.- The Chemistry of the Ether Linkage, Ed. by S.Patai, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1967,243.
147- F.SEEL.- Z. Anorg. Allem. Chem., 1943,250,331.
148- F.KLAGES, E.MUHLBAUER et G.LUKASDZYK .- Chem. Ber., 1961,94,1464.
149- L.M.SMORGONSKII.- Zh. Obshch. Khim., 1947,17,416.
150- K.MISLOW et J.BRENNER.- J. amer. Chem. Soc., 1951,73,4043.
151- F.J.CIOFFI et S.T.ZENCHELSKY.- J. Phys. Chem., 1963,67,357.

152- E.N.GOR'GANOVA, I.P.GOL'DOHTEIN, E.S.PETROV, A.I.SHATENSHTEIN.- Zh. Obshch. Khim., 1966,36,1822.
153- M.F.LAPPERT.- J. Chem. Soc., 1961,817.
M.F.LAPPERT.- J. Chem. Soc., 1962,542.
154- H.D.MEERWEIN, D.DELFS et H.MORSCHEL.- Angew. Chem., 1960,72,927.
155- D.VOFSI et A.V.TOBOLSKY.- J. Polymer. Sci., 1965,A 3,3261.
156- H.C.BROWN, R.M.ADAMS.- J. amer. chem. Soc., 1942,64,2557.
D.E. Mc LAUGHLIN, M.TAMRES, S.SEARLES, S.NUKINA.- J. Inorg. Nucl. Chem., 1961,17,112.
H.E.WIRTH et P.I.SLICK.- J. Phys. Chem., 1962,66,2277.
157- A.STREITWIESER.- Solvolytic Displacement Reactions, Mc Graw-Hill Book Company, Inc.,1962,43.
158- S.WINSTEIN, E.CLIPPINGER, A.H.FAINBERG, R.HECK et G.C.ROBINSON.- J. amer. chem. Soc., 1956,78,328.
159- M.H.KARGER et Y.MAZUR.- J. Org. Chem., 1971,36,532.
160- F.D.GREENE, C.C.CHU et J.WALIA.- J. Org. Chem., 1964,29,1285.
161- S.OGAWA et R.W.FESSENDEN.- J. Chem. Phys., 1964,41,994.
162- F.R.JENSEN, L.H.GALE et J.E.RODGERS.- J. amer. chem. Soc., 1968,90,5793.
163- F.C.WITHMORE et F.A.KARNATZ.- J. amer. chem. Soc., 1938,60,2536.
164- M.CAMIADE.- Diplôme d'études Supérieures, Bordeaux, 1966.
165- J.R.HALL et M.K.WILSON.- Spectrochimica Acta, 1966,22,1729.
166- F.A.MAMEDOV et I.G.ISMAILZADE.- Dokl. Akad. Nauk. Azerb. SSR, 1964,20,21.
F.A.MAMEDOV et G.N.SEMINA.- Azerb. Khim. Zh., 1964(3),103.
167- N.L.ALLINGER et C.C.LIANG.- J. Org. Chem., 1967,32,2391.
168- R.CORNUBERT, M.LAFONT-LEMOINE, K.NADJM-ABADIE, R.NICOLAS, B.VUILLEMIN.- Bull. Soc. Chim., 1959,373.
169- H.L.GOERING et F.H. Mc CARRON.- J. amer. chem. Soc., 1958,80,2287.
170- J.G.SMITH. et G.F.WRIGTH.- J. Org. Chem., 1952,17,1116.
171- J.A.POPLE.- Molecular Phys., 1958,1,8.
172- R.J.ABRAHAM et H.J.BERSTEIN.- Can. J. Chem., 1961,39,216-230.
173- R.J.ABRAHAM et K.G.R.PACHLER.- Mol. Phys. 1963,7,165.
174- N.SHEPPARD et J.J.TURNER.- Proc. Roy. Soc. (London), 1959,A 252,506.
175- G.N.WHITESIDES, J.P.SEVENAIR et R.W.GOETZ.- J. amer. chem. Soc., 1967, 89,1135.
176- E.W.GARBISCH, Jr.-J. Chem. Educ., 1968,480.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
GENERALITES	5
I- Dosage des éléments et constantes physiques	5
II- Caractéristiques physicochimiques	5
1- Chromatographie en phase gazeuse	5
2- Spectrographie infrarouge	6
- Spectromètres	6
- Cellules	7
3- Spectrographie Raman	9
4- Résonance magnétique nucléaire	9
5- Appareillage utilisé pour les mesures cinétiques	10
PREMIERE PARTIE : SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'ETHERS-OXYDES	11
CHAPITRE I : Synthèse des produits de base	13
I- Préparation des éthers-oxydes	13
A- Rappel des méthodes d'obtention du chainon COC	13
1- Les réactions de substitution nucléophile	13
2- Les réactions de déshydratation intermoléculaire	13
3- Les réactions d'organométalliques avec des dérivés péroxydiques	14
4- Les réactions à partir de carbodiimides	15
5- Les réactions à partir de diazoïques	15
B- Préparations d'alcools en vue de la synthèse d'éthers cyclaniques	15
C- Synthèse des éthers-oxydes	17
1- Synthèse d'éthers-oxydes par la réaction de Williamson	17

2- Synthèse d'éthers-oxydes par alkylation avec un sulfate d'alkyle 20
3- Synthèse d'éthers-oxydes par condensation intermoléculaire 22

II- Purification des éthers-oxydes 22

CHAPITRE II : Etude structurale des éthers-oxydes synthétisés, par spectrographies infrarouge et Raman 25

I- Généralités 27

ν_a(COC) 27
ν_s(COC) 28

II- Résultats 28

A- Ethers-oxydes aliphatiques 28

1- Attributions 28

a- Vibrations de valence ν_a(COC) 28
b- Vibrations de valence ν_s(COC) 37
c- Conclusions 39

2- Relations entre la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène et les vibrations ν_a(COC) et ν_s(COC) 40

a- Vibrations de valence ν_a(COC) 40

α - Influence des effets stériques des substituants 40
β - Influence des effets électroniques des substituants 40

b- Vibrations de valence ν_s(COC) 42

α - Influence des effets stériques des substituants 42
β - Influence des effets électroniques des substituants 42

B- Contribution des spectrographies infrarouge et Raman à l'analyse des conformations des composés cyclohexaniques : alkylcyclohexanols et alcoxyalkylcyclohexanes 44

1- Généralités 44

2- Attributions 46

a- Vibrations de valence ν(CO) des alkylcyclohexanols 46

b- Vibrations de valence ν(COC) des alcoxyalkylcyclohexanes 48

α- Vibrations de valence ν_a(COC) 48

β- Vibrations de valence ν_s(COC) 53

γ- Conclusion 54

PARTIE EXPERIMENTALE 55

Fréquences IR d'alkylcyclohexanols
Fréquences IR et Raman d'éthers-oxydes aliphatiques et d'alcoxyalkylcyclohexanes 57

DEUXIEME PARTIE : ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE LA BASICITE DES ETHERS-OXYDES 61

CHAPITRE I : Méthode d'étude 63

I- Rappels de travaux antérieurs 63

II- Exposé de la méthode utilisée 64

1- Déplacement de la bande d'absorption IR ν(OH) de l'orthocrésol 64

2- Détermination des constantes d'équilibre 65

CHAPITRE II : Résultats et discussion 69

I- Comparaison des valeurs des abaissements de fréquence $\Delta\nu$ 69

1- Ethers-oxydes aliphatiques 73

2- Alcoxyalkylcycloalcanes 74

3- Ethers cycliques et diéthers 74

II- Comparaison des valeurs des constantes d'équilibre 74

1- Ethers-oxydes aliphatiques 75

2- Alcoxyalkylcycloalcanes 75
3- Ethers cycliques et diéthers 77

III- Conclusion 78

PARTIE EXPERIMENTALE 79

1- Enregistrement des spectres 79
2- Détermination de la fraction molaire de l'ortho-crésol non associé et calcul des constantes d'équilibre 79

TROISIEME PARTIE : ETUDE DE LA REACTIVITE DES ETHERS-OXYDES VIS-A-VIS DES HALOGENURES D'ACIDES EN PRESENCE D'ACIDES DE LEWIS 83

CHAPITRE I : Réactivité de la liaison C-O-C éther-oxydique ; Résultats antérieurs 85

I- Rappel des principaux réactifs pouvant scinder la liaison C-O-C 85

1- Les hydracides halogénés 85
2- Les acides protoniques forts : acide sulfurique ou perchlorique 86
3- Les bases fortes 87
4- Les dérivés organométalliques 88
5- Les halogénures métalliques : acides de Lewis du type MX_n (M = métal ; X = halogène) 89
6- Les métaux alcalins 90
7- Les dérivés fonctionnels d'acides organiques 91

II- Etude détaillée des travaux relatifs à l'acylation des éthers-oxydes 91

CHAPITRE II : Scission d'éthers-oxydes par les chlorures d'acides en présence de $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$: Nature des produits formés 95

I- Presentation des résultats 95

A- Ethers-oxydes aliphatiques et cycliques 95

1- Ethers-oxydes non substitués sur l'atome de carbone en α de l'oxygène 95

2- Ethers-oxydes substitués sur l'atome de carbone en α de l'oxygène 98

3- Ether benzylique 99

4- Ether-oxyde cyclique 99

B- Alcoxyalkylcycloalcanes 100

II- Discussion des résultats 102

A- Ethers-oxydes aliphatiques et cycliques 102

B- Alcoxyalkylcycloalcanes 103

CHAPITRE III : Mécanisme et étude cinétique de la scission des éthers-oxydes 109

I- Mécanisme de l'acylation des éthers-oxydes - Lois de vitesse 110

A- Mécanisme 110

B- Lois de vitesse 113

1- Réaction monomoléculaire 114

2- Réaction bimoléculaire 116

II- Présentation des résultats et discussion 118

A- Conditions opératoires 119

B- Détermination des ordres de réaction 119

1- Ordre partiel par rapport au chlorure d'acide 121

2- Ordre partiel par rapport à l'éther-oxyde 121

3- Commentaire des résultats 125

C- Evaluation qualitative de la réactivité des éthers-oxydes : approche du mécanisme 125

1- Ethers-oxydes aliphatiques et cycliques 127

2- Cis et trans méthoxy-1 tertbutyl-4 cyclohexanes 130

Résumé et conclusions 135

PARTIE EXPERIMENTALE 137

I- Scissions des éthers-oxydes 139

Généralités : Méthode d'étude utilisée 139

A- Ethers-oxydes aliphatiques et cycliques 140

Chlorures préparés 140
Acétates préparés 141

B- Alcoxyalkylcycloalcanes 143

1- Etude des produits de scission 143
2- Produits de référence 148

II- Spectres de résonance magnétique nucléaire des composés du type $(CH_3)_3CCH_2CH_2\Sigma$ et $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2\Sigma$, Σ = Cl, OH, $O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, OCH_3 152

A- Considérations générales 152
B- Résultats 156

III- Méthode d'étude de la réactivité par voie cinétique 158

RESUME ET CONCLUSIONS 161

BIBLIOGRAPHIE 167

Lu et Approuvé :

Bordeaux, le

Le Président de l'Université de Bordeaux I

J.M. AUBY